

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-161225
(43)Date of publication of application : 04.06.2002

(51)Int.Cl. C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00

(21)Application number : 2001-230507 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 30.07.2001 (72)Inventor : YAMANOUCHI JUNICHI
ISHIZUKA TAKAHIRO
YABUKI YOSHIHARU

(30)Priority
Priority number : 2000238817 Priority date : 07.08.2000 Priority country : JP

(54) INK FOR INK-JET RECORDING, METHOD FOR PRODUCING INK FOR INK-JET RECORDING AND INK-JET RECORDING METHOD

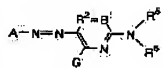
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink for ink-jet recording, suitable for thermal, piezoelectric, electrically field or acoustic ink-jet recording system, free from paper dependency, giving excellent color development and color tone when printed on an arbitrarily selected paper to enable high recording density, exhibiting excellent ink infiltration to a photographic grade paper, solving the problem of stain immediately after printing, giving a printer image having excellent water-resistance and image fastness and having aging stability and ejection stability of the ink.
SOLUTION: The ink for ink-jet recording is produced by adding a water-insoluble polymer containing ionic groups to a dispersion of colored fine particles at least containing a hydrophobic high-boiling organic solvent having a boiling point of $\geq 150^\circ\text{C}$ and an oil-soluble dye. The production of the ink is preferably carried out by forming a dispersion of fine particles if the water-insoluble polymer containing joint groups by emulsifying dispersion and adding the dispersion to the dispersion of colored fine particles. The oil-soluble dye is preferably one of those expressed by general formulae (I), (M-I) and (C-I).

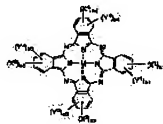
一般式 (I)



一般式 (M-I)



一般式 (C-I)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161225

(P2002-161225A)

(43) 公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------------|
| C 0 9 D 11/00 | | C 0 9 D 11/00 | 2 C 0 5 6 |
| B 4 1 J 2/01 | | B 4 1 M 5/00 | E 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 M 5/00 | | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Y 4 J 0 3 9 |

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 80 頁)

| | |
|--------------|-----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-230507(P2001-230507) |
| (22) 出願日 | 平成13年7月30日(2001.7.30) |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-238817(P2000-238817) |
| (32) 優先日 | 平成12年8月7日(2000.8.7) |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) |

| | |
|----------|--|
| (71) 出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (72) 発明者 | 山之内 淳一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 |
| (72) 発明者 | 石塚 孝宏 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 |
| (74) 代理人 | 100079049 弁理士 中島 淳 (外3名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクの製造方法及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、高記録濃度を可能とし、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ画像の耐水性、画像堅牢性に優れるとともに、インクの経時安定性及び吐出安定性にも優れるインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなるインクジェット記録用インクである。前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物に添加する態様が好ましく、また、前記油性染料としては、下記一般式(1)、(M-1)、(C-1)で表される油性染料が好ましい。

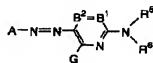
【化1】

一般式(1)



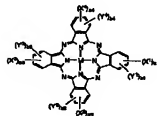
【化2】

一般式(M-1)



【化3】

一般式(C-1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

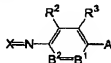
【請求項2】 水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物に添加する請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物の表面が、水不溶性のイオン性基含有ポリマーにより被覆されてなる着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項4】 油性染料が、下記一般式(1)で表される請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【化1】

一般式(1)



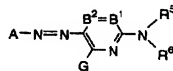
前記一般式(1)において、Xはカラー写真カプラーの残基、Aは $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 R^1 及び R^5 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表し、 B^1 は $=C(R^1)-$ 又は $=N-$ を表し、 B^2 は $-C(R^2)=$ 又は $-N=$ を表し、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 、 R^2 と R^4 、 R^1 と R^5 、 R^5 と R^6 、及び R^6 と R^7 は、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項5】 油性染料が、下記一般式(M-1)で

表される請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【化2】

一般式(M-1)

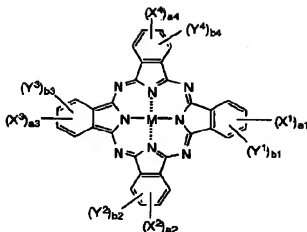


前記一般式(M-1)において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。 B^1 及び B^2 は、 B^1 が $=C(R^1)-$ を表し、 B^2 が $-C(R^2)=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=C(R^1)-$ 又は $-C(R^2)=$ を表す。 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 G 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5員乃至6員環を形成してもよい。

【請求項6】 油性染料が、下記一般式(C-1)で表される請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【化3】

3 一般式 (C-1)



前記一般式 (C-1) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-SO-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^1$ 、 R^2 を表す。 Z^1 は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 の両方が水素原子であることはない。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、各々一価の置換基を表す。 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表す。 $a^1 \sim a^4$ は、各々独立に、0~4 の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は、各々独立に、0~4 の整数を表す。ただし、 $a^1 \sim a^4$ の総和は 2 以上である。

【請求項 7】 着色微粒子における疎水性高沸点有機溶媒の含有量が 2.5 質量% 以上である請求項 1 から 6 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 8】 水不溶性のイオン性基含有ポリマーが、0.01~3.0 mmol/g のイオン性基を有する請求項 1 から 7 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 9】 水不溶性のイオン性基含有ポリマーにおけるイオン性基が、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である請求項 1 から 8 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 10】 疎水性高沸点有機溶媒の 2.5℃ における比誘電率が 3~12 である請求項 1 から 9 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 11】 着色微粒子分散物における着色微粒子の平均粒子径が 100 nm 以下である請求項 1 から 10 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 12】 請求項 1 から 11 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 13】 記録を行う受像材料が、多孔性無機顔料を含むインク受容層を支持体上に有してなる請求項 12 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 14】 沸点 150℃ 以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含有する着色微粒子を水性媒体に分散して着色微粒子分散物を得る工程と、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散してなる微粒子分散物と、前記着色微粒子分散物とを混合する工程とを含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、油性染料を含有する水系の着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット記録用インク、該インクジェット記録用インクの製造方法、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法に関し、さらに詳しくは、記録画像の品質が高く、画像の耐水性及び画像堅牢性に優れ、インクの経時安定性及び吐出安定性に優れた、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクの製造方法及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】 しかし、前記水性インクの多くは、分子状

態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同8-183920号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいえず、顔料インクの場合は染料インクに比べ発色が劣ることや、前記顔料インクや染料分散物のインクは保存安定性に欠けること、ならびに、インク吐出での目詰まりを起こしやすいこと、等の問題がある。また、最近のインクジェット技術の高画質化志向の高まりによって使用されるようになった、表面に多孔質無機顔料を含むインク受容層を設けた記録紙（以下、「写真画質用紙」と称することがある。）においては、前記顔料や分散染料を用いた水性インクは染込み性に乏しく、手で擦ると表面から前記顔料や染料が剥離し易いという問題がある。

【0005】また、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ポリウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらに記載の分散物では、所望の濃度に染料を内包すると分散安定性に優れた着色粒子が得られにくいという欠点を有しており、また前記同様、染料の剥離について問題がある。

【0006】さらに、特開平10-279873号公報には、アクリル系ポリマーと油性染料とを有機溶媒に溶かし、分散後有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作る方法が開示されているが、記録画像の品質、特に写真画質用の紙媒体に記録した際の品質や、連続記録における安定性において問題があり、また、分散物の経時安定性も十分とはいえない、という問題がある。

【0007】一方、特公平5-76977号公報には、水への溶解度が小さく、比重が水に近い有機溶媒に油性染料を溶解し分散せしめたインク組成物が開示されているが、ここで規定された有機溶媒は、一般に油性染料との相溶性が不十分であるため記録濃度が低く、場合によっては保存中に染料が析出し、ノズルの目詰まりの原因となることが明らかになった。また、上記同様、分散物の経時安定性にも問題がある。

【0008】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、サーマル、圧電、電界又は

音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、高記録濃度を可能とし、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ画像の耐水性、画像堅牢性に優れるとともに、インクの経時安定性及び吐出安定性にも優れるインクジェット記録用インク、該インクジェット記録用インクの製造方法、及び、該インクジェット記録用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

<2> 水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物に添加する前記<1>に記載のインクジェット記録用インクである。

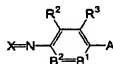
<3> 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物の表面が、水不溶性のイオン性基含有ポリマーにより被覆されてなる着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクである。

<4> 油性染料が、下記一般式(1)で表される前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

【0010】

【化4】

一般式(1)



【0011】前記一般式(1)において、Xはカラー写真カラーの残基、Aは-NR¹R⁵又はヒドロキシ基を表し、R¹及びR⁵は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表し、B¹は=C(R⁶)又は=N-を表し、B²は-C(R⁷)又は=N-を表し、R²、R³、R⁴及びR⁷は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアン基、-OR⁸、-SR⁸、-CO₂R⁸、-OCOR⁸、-NR⁸R⁹、-CONR⁸R⁹、-SOR⁸、-SO₂NR⁸R⁹、-NR⁸CONR⁸R⁹、-NR⁸CO₂R⁸、-COR⁸、-NR⁸COR⁸又は-NR⁸SO₂R⁸を表す。R¹、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹、R⁵⁰、R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁶⁹、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶、R⁷⁷、R⁷⁸、R⁷⁹、R⁸⁰、R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴、R⁸⁵、R⁸⁶、R⁸⁷、R⁸⁸、R⁸⁹、R⁹⁰、R⁹¹、R⁹²、R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶、R⁹⁷、R⁹⁸、R⁹⁹、R¹⁰⁰、R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹、R¹¹⁰、R¹¹¹、R¹¹²、R¹¹³、R¹¹⁴、R¹¹⁵、R¹¹⁶、R¹¹⁷、R¹¹⁸、R¹¹⁹、R¹²⁰、R¹²¹、R¹²²、R¹²³、R¹²⁴、R¹²⁵、R¹²⁶、R¹²⁷、R¹²⁸、R¹²⁹、R¹³⁰、R¹³¹、R¹³²、R¹³³、R¹³⁴、R¹³⁵、R¹³⁶、R¹³⁷、R¹³⁸、R¹³⁹、R¹⁴⁰、R¹⁴¹、R¹⁴²、R¹⁴³、R¹⁴⁴、R¹⁴⁵、R¹⁴⁶、R¹⁴⁷、R¹⁴⁸、R¹⁴⁹、R¹⁵⁰、R¹⁵¹、R¹⁵²、R¹⁵³、R¹⁵⁴、R¹⁵⁵、R¹⁵⁶、R¹⁵⁷、R¹⁵⁸、R¹⁵⁹、R¹⁶⁰、R¹⁶¹、R¹⁶²、R¹⁶³、R¹⁶⁴、R¹⁶⁵、R¹⁶⁶、R¹⁶⁷、R¹⁶⁸、R¹⁶⁹、R¹⁷⁰、R¹⁷¹、R¹⁷²、R¹⁷³、R¹⁷⁴、R¹⁷⁵、R¹⁷⁶、R¹⁷⁷、R¹⁷⁸、R¹⁷⁹、R¹⁸⁰、R¹⁸¹、R¹⁸²、R¹⁸³、R¹⁸⁴、R¹⁸⁵、R¹⁸⁶、R¹⁸⁷、R¹⁸⁸、R¹⁸⁹、R¹⁹⁰、R¹⁹¹、R¹⁹²、R¹⁹³、R¹⁹⁴、R¹⁹⁵、R¹⁹⁶、R¹⁹⁷、R¹⁹⁸、R¹⁹⁹、R²⁰⁰、R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸、R²⁰⁹、R²¹⁰、R²¹¹、R²¹²、R²¹³、R²¹⁴、R²¹⁵、R²¹⁶、R²¹⁷、R²¹⁸、R²¹⁹、R²²⁰、R²²¹、R²²²、R²²³、R²²⁴、R²²⁵、R²²⁶、R²²⁷、R²²⁸、R²²⁹、R²³⁰、R²³¹、R²³²、R²³³、R²³⁴、R²³⁵、R²³⁶、R²³⁷、R²³⁸、R²³⁹、R²⁴⁰、R²⁴¹、R²⁴²、R²⁴³、R²⁴⁴、R²⁴⁵、R²⁴⁶、R²⁴⁷、R²⁴⁸、R²⁴⁹、R²⁵⁰、R²⁵¹、R²⁵²、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵、R²⁵⁶、R²⁵⁷、R²⁵⁸、R²⁵⁹、R²⁶⁰、R²⁶¹、R²⁶²、R²⁶³、R²⁶⁴、R²⁶⁵、R²⁶⁶、R²⁶⁷、R²⁶⁸、R²⁶⁹、R²⁷⁰、R²⁷¹、R²⁷²、R²⁷³、R²⁷⁴、R²⁷⁵、R²⁷⁶、R²⁷⁷、R²⁷⁸、R²⁷⁹、R²⁸⁰、R²⁸¹、R²⁸²、R²⁸³、R²⁸⁴、R²⁸⁵、R²⁸⁶、R²⁸⁷、R²⁸⁸、R²⁸⁹、R²⁹⁰、R²⁹¹、R²⁹²、R²⁹³、R²⁹⁴、R²⁹⁵、R²⁹⁶、R²⁹⁷、R²⁹⁸、R²⁹⁹、R³⁰⁰、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³、R³⁰⁴、R³⁰⁵、R³⁰⁶、R³⁰⁷、R³⁰⁸、R³⁰⁹、R³¹⁰、R³¹¹、R³¹²、R³¹³、R³¹⁴、R³¹⁵、R³¹⁶、R³¹⁷、R³¹⁸、R³¹⁹、R³²⁰、R³²¹、R³²²、R³²³、R³²⁴、R³²⁵、R³²⁶、R³²⁷、R³²⁸、R³²⁹、R³³⁰、R³³¹、R³³²、R³³³、R³³⁴、R³³⁵、R³³⁶、R³³⁷、R³³⁸、R³³⁹、R³⁴⁰、R³⁴¹、R³⁴²、R³⁴³、R³⁴⁴、R³⁴⁵、R³⁴⁶、R³⁴⁷、R³⁴⁸、R³⁴⁹、R³⁵⁰、R³⁵¹、R³⁵²、R³⁵³、R³⁵⁴、R³⁵⁵、R³⁵⁶、R³⁵⁷、R³⁵⁸、R³⁵⁹、R³⁶⁰、R³⁶¹、R³⁶²、R³⁶³、R³⁶⁴、R³⁶⁵、R³⁶⁶、R³⁶⁷、R³⁶⁸、R³⁶⁹、R³⁷⁰、R³⁷¹、R³⁷²、R³⁷³、R³⁷⁴、R³⁷⁵、R³⁷⁶、R³⁷⁷、R³⁷⁸、R³⁷⁹、R³⁸⁰、R³⁸¹、R³⁸²、R³⁸³、R³⁸⁴、R³⁸⁵、R³⁸⁶、R³⁸⁷、R³⁸⁸、R³⁸⁹、R³⁹⁰、R³⁹¹、R³⁹²、R³⁹³、R³⁹⁴、R³⁹⁵、R³⁹⁶、R³⁹⁷、R³⁹⁸、R³⁹⁹、R⁴⁰⁰、R⁴⁰¹、R⁴⁰²、R⁴⁰³、R⁴⁰⁴、R⁴⁰⁵、R⁴⁰⁶、R⁴⁰⁷、R⁴⁰⁸、R⁴⁰⁹、R⁴¹⁰、R⁴¹¹、R⁴¹²、R⁴¹³、R⁴¹⁴、R⁴¹⁵、R⁴¹⁶、R⁴¹⁷、R⁴¹⁸、R⁴¹⁹、R⁴²⁰、R⁴²¹、R⁴²²、R⁴²³、R⁴²⁴、R⁴²⁵、R⁴²⁶、R⁴²⁷、R⁴²⁸、R⁴²⁹、R⁴³⁰、R⁴³¹、R⁴³²、R⁴³³、R⁴³⁴、R⁴³⁵、R⁴³⁶、R⁴³⁷、R⁴³⁸、R⁴³⁹、R⁴⁴⁰、R⁴⁴¹、R⁴⁴²、R⁴⁴³、R⁴⁴⁴、R⁴⁴⁵、R⁴⁴⁶、R⁴⁴⁷、R⁴⁴⁸、R⁴⁴⁹、R⁴⁵⁰、R⁴⁵¹、R⁴⁵²、R⁴⁵³、R⁴⁵⁴、R⁴⁵⁵、R⁴⁵⁶、R⁴⁵⁷、R⁴⁵⁸、R⁴⁵⁹、R⁴⁶⁰、R⁴⁶¹、R⁴⁶²、R⁴⁶³、R⁴⁶⁴、R⁴⁶⁵、R⁴⁶⁶、R⁴⁶⁷、R⁴⁶⁸、R⁴⁶⁹、R⁴⁷⁰、R⁴⁷¹、R⁴⁷²、R⁴⁷³、R⁴⁷⁴、R⁴⁷⁵、R⁴⁷⁶、R⁴⁷⁷、R⁴⁷⁸、R⁴⁷⁹、R⁴⁸⁰、R⁴⁸¹、R⁴⁸²、R⁴⁸³、R⁴⁸⁴、R⁴⁸⁵、R⁴⁸⁶、R⁴⁸⁷、R⁴⁸⁸、R⁴⁸⁹、R⁴⁹⁰、R⁴⁹¹、R⁴⁹²、R⁴⁹³、R⁴⁹⁴、R⁴⁹⁵、R⁴⁹⁶、R⁴⁹⁷、R⁴⁹⁸、R⁴⁹⁹、R⁵⁰⁰、R⁵⁰¹、R⁵⁰²、R⁵⁰³、R⁵⁰⁴、R⁵⁰⁵、R⁵⁰⁶、R⁵⁰⁷、R⁵⁰⁸、R⁵⁰⁹、R⁵¹⁰、R⁵¹¹、R⁵¹²、R⁵¹³、R⁵¹⁴、R⁵¹⁵、R⁵¹⁶、R⁵¹⁷、R⁵¹⁸、R⁵¹⁹、R⁵²⁰、R⁵²¹、R⁵²²、R⁵²³、R⁵²⁴、R⁵²⁵、R⁵²⁶、R⁵²⁷、R⁵²⁸、R⁵²⁹、R⁵³⁰、R⁵³¹、R⁵³²、R⁵³³、R⁵³⁴、R⁵³⁵、R⁵³⁶、R⁵³⁷、R⁵³⁸、R⁵³⁹、R⁵⁴⁰、R⁵⁴¹、R⁵⁴²、R⁵⁴³、R⁵⁴⁴、R⁵⁴⁵、R⁵⁴⁶、R⁵⁴⁷、R⁵⁴⁸、R⁵⁴⁹、R⁵⁵⁰、R⁵⁵¹、R⁵⁵²、R⁵⁵³、R⁵⁵⁴、R⁵⁵⁵、R⁵⁵⁶、R⁵⁵⁷、R⁵⁵⁸、R⁵⁵⁹、R⁵⁶⁰、R⁵⁶¹、R⁵⁶²、R⁵⁶³、R⁵⁶⁴、R⁵⁶⁵、R⁵⁶⁶、R⁵⁶⁷、R⁵⁶⁸、R⁵⁶⁹、R⁵⁷⁰、R⁵⁷¹、R⁵⁷²、R⁵⁷³、R⁵⁷⁴、R⁵⁷⁵、R⁵⁷⁶、R⁵⁷⁷、R⁵⁷⁸、R⁵⁷⁹、R⁵⁸⁰、R⁵⁸¹、R⁵⁸²、R⁵⁸³、R⁵⁸⁴、R⁵⁸⁵、R⁵⁸⁶、R⁵⁸⁷、R⁵⁸⁸、R⁵⁸⁹、R⁵⁹⁰、R⁵⁹¹、R⁵⁹²、R⁵⁹³、R⁵⁹⁴、R⁵⁹⁵、R⁵⁹⁶、R⁵⁹⁷、R⁵⁹⁸、R⁵⁹⁹、R⁶⁰⁰、R⁶⁰¹、R⁶⁰²、R⁶⁰³、R⁶⁰⁴、R⁶⁰⁵、R⁶⁰⁶、R⁶⁰⁷、R⁶⁰⁸、R⁶⁰⁹、R⁶¹⁰、R⁶¹¹、R⁶¹²、R⁶¹³、R⁶¹⁴、R⁶¹⁵、R⁶¹⁶、R⁶¹⁷、R⁶¹⁸、R⁶¹⁹、R⁶²⁰、R⁶²¹、R⁶²²、R⁶²³、R⁶²⁴、R⁶²⁵、R⁶²⁶、R⁶²⁷、R⁶²⁸、R⁶²⁹、R⁶³⁰、R⁶³¹、R⁶³²、R⁶³³、R⁶³⁴、R⁶³⁵、R⁶³⁶、R⁶³⁷、R⁶³⁸、R⁶³⁹、R⁶⁴⁰、R⁶⁴¹、R⁶⁴²、R⁶⁴³、R⁶⁴⁴、R⁶⁴⁵、R⁶⁴⁶、R⁶⁴⁷、R⁶⁴⁸、R⁶⁴⁹、R⁶⁵⁰、R⁶⁵¹、R⁶⁵²、R⁶⁵³、R⁶⁵⁴、R⁶⁵⁵、R⁶⁵⁶、R⁶⁵⁷、R⁶⁵⁸、R⁶⁵⁹、R⁶⁶⁰、R⁶⁶¹、R⁶⁶²、R⁶⁶³、R⁶⁶⁴、R⁶⁶⁵、R⁶⁶⁶、R⁶⁶⁷、R⁶⁶⁸、R⁶⁶⁹、R⁶⁷⁰、R⁶⁷¹、R⁶⁷²、R⁶⁷³、R⁶⁷⁴、R⁶⁷⁵、R⁶⁷⁶、R⁶⁷⁷、R⁶⁷⁸、R⁶⁷⁹、R⁶⁸⁰、R⁶⁸¹、R⁶⁸²、R⁶⁸³、R⁶⁸⁴、R⁶⁸⁵、R⁶⁸⁶、R⁶⁸⁷、R⁶⁸⁸、R⁶⁸⁹、R⁶⁹⁰、R⁶⁹¹、R⁶⁹²、R⁶⁹³、R⁶⁹⁴、R⁶⁹⁵、R⁶⁹⁶、R⁶⁹⁷、R⁶⁹⁸、R⁶⁹⁹、R⁷⁰⁰、R⁷⁰¹、R⁷⁰²、R⁷⁰³、R⁷⁰⁴、R⁷⁰⁵、R⁷⁰⁶、R⁷⁰⁷、R⁷⁰⁸、R⁷⁰⁹、R⁷¹⁰、R⁷¹¹、R⁷¹²、R⁷¹³、R⁷¹⁴、R⁷¹⁵、R⁷¹⁶、R⁷¹⁷、R⁷¹⁸、R⁷¹⁹、R⁷²⁰、R⁷²¹、R⁷²²、R⁷²³、R⁷²⁴、R⁷²⁵、R⁷²⁶、R⁷²⁷、R⁷²⁸、R⁷²⁹、R⁷³⁰、R⁷³¹、R⁷³²、R⁷³³、R⁷³⁴、R⁷³⁵、R⁷³⁶、R⁷³⁷、R⁷³⁸、R⁷³⁹、R⁷⁴⁰、R⁷⁴¹、R⁷⁴²、R⁷⁴³、R⁷⁴⁴、R⁷⁴⁵、R⁷⁴⁶、R⁷⁴⁷、R⁷⁴⁸、R⁷⁴⁹、R⁷⁵⁰、R⁷⁵¹、R⁷⁵²、R⁷⁵³、R⁷⁵⁴、R⁷⁵⁵、R⁷⁵⁶、R⁷⁵⁷、R⁷⁵⁸、R⁷⁵⁹、R⁷⁶⁰、R⁷⁶¹、R⁷⁶²、R⁷⁶³、R⁷⁶⁴、R⁷⁶⁵、R⁷⁶⁶、R⁷⁶⁷、R⁷⁶⁸、R⁷⁶⁹、R⁷⁷⁰、R⁷⁷¹、R⁷⁷²、R⁷⁷³、R⁷⁷⁴、R⁷⁷⁵、R⁷⁷⁶、R⁷⁷⁷、R⁷⁷⁸、R⁷⁷⁹、R⁷⁸⁰、R⁷⁸¹、R⁷⁸²、R⁷⁸³、R⁷⁸⁴、R⁷⁸⁵、R⁷⁸⁶、R⁷⁸⁷、R⁷⁸⁸、R⁷⁸⁹、R⁷⁹⁰、R⁷⁹¹、R⁷⁹²、R⁷⁹³、R⁷⁹⁴、R⁷⁹⁵、R⁷⁹⁶、R⁷⁹⁷、R⁷⁹⁸、R⁷⁹⁹、R⁸⁰⁰、R⁸⁰¹、R⁸⁰²、R⁸⁰³、R⁸⁰⁴、R⁸⁰⁵、R⁸⁰⁶、R⁸⁰⁷、R⁸⁰⁸、R⁸⁰⁹、R⁸¹⁰、R⁸¹¹、R⁸¹²、R⁸¹³、R⁸¹⁴、R⁸¹⁵、R⁸¹⁶、R⁸¹⁷、R⁸¹⁸、R⁸¹⁹、R⁸²⁰、R⁸²¹、R⁸²²、R⁸²³、R⁸²⁴、R⁸²⁵、R⁸²⁶、R⁸²⁷、R⁸²⁸、R⁸²⁹、R⁸³⁰、R⁸³¹、R⁸³²、R⁸³³、R⁸³⁴、R⁸³⁵、R⁸³⁶、R⁸³⁷、R⁸³⁸、R⁸³⁹、R⁸⁴⁰、R⁸⁴¹、R⁸⁴²、R⁸⁴³、R⁸⁴⁴、R⁸⁴⁵、R⁸⁴⁶、R⁸⁴⁷、R⁸⁴⁸、R⁸⁴⁹、R⁸⁵⁰、R⁸⁵¹、R⁸⁵²、R⁸⁵³、R⁸⁵⁴、R⁸⁵⁵、R⁸⁵⁶、R⁸⁵⁷、R⁸⁵⁸、R⁸⁵⁹、R⁸⁶⁰、R⁸⁶¹、R⁸⁶²、R⁸⁶³、R⁸⁶⁴、R⁸⁶⁵、R⁸⁶⁶、R⁸⁶⁷、R⁸⁶⁸、R⁸⁶⁹、R⁸⁷⁰、R⁸⁷¹、R⁸⁷²、R⁸⁷³、R⁸⁷⁴、R⁸⁷⁵、R⁸⁷⁶、R⁸⁷⁷、R⁸⁷⁸、R⁸⁷⁹、R⁸⁸⁰、R⁸⁸¹、R⁸⁸²、R⁸⁸³、R⁸⁸⁴、R⁸⁸⁵、R⁸⁸⁶、R⁸⁸⁷、R⁸⁸⁸、R⁸⁸⁹、R⁸⁹⁰、R⁸⁹¹、R⁸⁹²、R⁸⁹³、R⁸⁹⁴、R⁸⁹⁵、R⁸⁹⁶、R⁸⁹⁷、R⁸⁹⁸、R⁸⁹⁹、R⁹⁰⁰、R⁹⁰¹、R⁹⁰²、R⁹⁰³、R⁹⁰⁴、R⁹⁰⁵、R⁹⁰⁶、R⁹⁰⁷、R⁹⁰⁸、R⁹⁰⁹、R⁹¹⁰、R⁹¹¹、R⁹¹²、R⁹¹³、R⁹¹⁴、R⁹¹⁵

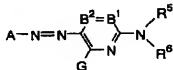
及び R^{11} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、及び R^6 と R^7 は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0012】<5> 油性染料が、下記一般式(M-1)で表される前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

【0013】

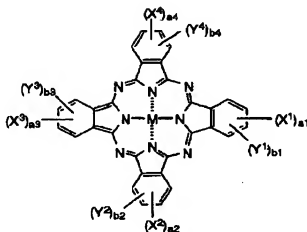
【化5】

一般式(M-1)



【0014】前記一般式(M-1)において、Aは、5員複素環ジアン成分 $A-NH_2$ の残基を表す。 B^1 及び B^2 は、 B^1 が CR^1 を表し B^2 が CR^2 を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が CR^1 又は CR^2 を表す。 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。G、 R^1 及び R^2 は、各々独立に

一般式(C-1)



クである。

<8> 水不溶性のイオン性基含有ポリマーが、0.01~3.0mmol/gのイオン性基を有する前記<1>から<7>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

<9> 水不溶性のイオン性基含有ポリマーにおけるイオン性基が、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<1>から<8>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

<10> 疎水性高沸点有機溶媒の25℃における比誘電率が3~12である前記<1>から<9>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

<11> 着色微粒子分散物における着色微粒子の平均粒子径が100nm以下である前記<1>から<10>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

<12> 前記<1>から<11>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

<13> 記録を行う受像材料が、多孔性無機顔料を含むインク受容層を支持体上に有する前記<12>に記載のインクジェット記録方法である。

<14> 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性性染料を少なくとも含有する着色微粒子を水性媒体に分散して着色微粒子分散物を得る工程と、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散してなる微粒子分散物と、前記着色微粒子分散物とを混合する工程とを含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法である。

【0019】

【発明の実施の形態】（インクジェット記録用インク）以下、本発明のインクジェット記録用インクについて説明する。本発明のインクジェット記録用インクは、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなる。

【0020】<着色微粒子分散物>ここでは、前記着色微粒子分散物について説明する。本発明の着色微粒子分散物は、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒と油性性染料の少なくともそれぞれ1種を含む着色微粒子が、水性媒体中に分散されているものである。さらに詳しく述べると、本発明の着色微粒子分散物とは、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒と油性性染料とが、水性媒体中に微粒子状の油滴として分散され、いわゆる乳化分散状態になっているものである。なお、本発明における「水性媒体」とは、水、又は少量の水混和性有機溶剤と水との混合物に、必要に応じて界面活性剤、湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0021】—油性性染料—

ここでは、前記着色微粒子分散物に含有される油性性染料について説明する。本発明に使用可能な油性性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノノ染料、アントラキノノ染料等のようなキノ系染料等があり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノ染料等を挙げることができる。

【0022】本発明に使用可能な油性性染料のうち、マゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリールデン染料、スチリル染料、メロシアン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノ、アントラキノ、アントラピリドン等のようなキノ系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0023】本発明に使用可能な油性性染料のうち、シアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノノ染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

【0024】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0025】前記油性性染料の中でも、好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。例えば、C. I. ソル

ベント・ブラック3, 7, 27, 29及び34; C. 1. ソルベント・イエロー14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93及び162; C. 1. ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132及び218; C. 1. ソルベント・バイオレット3; C. 1. ソルベント・ブルー2, 11, 25, 35及び70; C. 1. ソルベント・グリーン3及び7; 並びにC. 1. ソルベント・オレンジ2等が好ましい。これらの中でも、Nubian Black PC-0850, Oil Black HBB, Oil Yellow129, Oil Yellow105, Oil Pink312, Oil Red5B, Oil Scarlet308, Vali Fast Blue2606, Oil Blue BOS (オリエント化学(株)製)、Neopen Yellow075, Neopen Mazenta SE1378, Neopen Blue808, Neopen Blue FF4012, Neopen Cyan FF4238 (BAS F社製)等がより好ましい。

【0026】また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。例えば、C. 1. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184; 1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C. 1. ディスパーズオレンジ13, 29, 31; 1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C. 1. ディスパーズブレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C. 1. ディスパーズバイオレット33; C. 1. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368; 並びにC. 1. ディスパーズグリーン6:1及び9等が好ましい。

【0027】また、前記油性溶剤染料の中でも、後述する一般式(1)、一般式(M-1)、及び一般式(C-1)で表される化合物が好ましい。また、これらの中でも、マゼンタ色素、シアン色素においては、一般式(M-1)及び一般式(C-1)で表される化合物が特に好

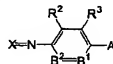
ましい。

【0028】以下に、一般式(1)で表される化合物の説明をする。なお、下記一般式(1)の各基のうち、少なくとも1つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が特に好ましい。

【0029】

【化7】

一般式(1)



【0030】前記一般式(1)において、Xは、カラー写真カプラーの残基を表す。Aは、 $-NR^1R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。前記 R^1 及び R^5 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。Aとしては、 $-NR^1R^5$ が好ましい。 R^1 及び R^5 としては、各々独立に、水素原子及び脂肪族基が好ましく、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基がより好ましく、水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基及び炭素原子数1~18の置換アルキル基が特に好ましい。

【0031】前記一般式(1)において、 B^1 は、 $=C(R^6)$ 又は $=N$ を表す。 B^2 は、 $=C(R^7)$ 又は $=N$ を表す。 B^1 及び B^2 が、同時に $=N$ とならないのが好ましく、 B^1 が $=C(R^6)$ であり、 B^2 が $=C(R^7)$ であるのがより好ましい。

【0032】前記一般式(1)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。前記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 及び R^{31} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0033】これらの中でも、 R^2 及び R^7 としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{32}$ 、 $-NR^{33}CONR^{34}R^{35}$ 、 $-NR^{36}CO_2R^{37}$ 、 $-NR^{38}COR^{39}$ 及び $-NR^{40}SO_2R^{41}$ が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{42}CONR^{43}R^{44}$ 及び $-NR^{45}COR^{46}$ がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基及び炭素原子数1~10の置換アルキル基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基及び炭素原子数1~4の置換アルキル基が最も好ましい。

13

【0034】また、これらの中でも、 R^3 及び R^8 としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子及び脂肪族基が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基及び置換アルキル基がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基及び炭素原子数1~10の置換アルキル基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基及び炭素原子数1~4の置換アルキル基が最も好ましい。

【0035】前記一般式(1)において、 R^2 と R^3 と、 R^3 と R^4 と、 R^4 と R^5 と、 R^5 と R^6 と、及び、 R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。該環を形成する組み合わせとしては、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 の組み合わせが好ましい。

【0036】 R^2 と R^3 と、又は R^5 と R^6 とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、芳香族環(例えば、ベンゼン環等)又は、不飽和複素環(例えば、ビリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ビリミジン環、ピロール環、フラン環等)が好ましい。 R^3 と R^4 と、又は R^5 と R^6 とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、テトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が好ましい。 R^4 と R^5 とが互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、ビリジン環、ピペリジン環及びモルホリン環が好ましい。

【0037】本明細書において、脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アルケニル基及び置換アルケニル基を意味する。前記アルキル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルキル基における炭素原子数は1~20が好ましく、1~18がより好ましい。前記置換アルキル基におけるアルキル部分は、上記アルキル基の場合と同様である。前記アルケニル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルケニル基の炭素原子数は2~20が好ましく、2~18がより好ましい。前記置換アルケニル基におけるアルケニル部分は、上記アルケニル基の場合と同様である。前記アルキニル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルキニル基の炭素原子数は2~20が好ましく、2~18がより好ましい。前記置換アルキニル基におけるアルキニル部分は、上記アルキニル基の場合と同様である。前記アルキル基及び置換アルキル基におけるアリール部分は、下記アリール基の場合と同様である。前記置換アルキル基、前記置換アルケニル基、前記置換アルキニル基及び前記置換アルキル基におけるアルキル部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-NR$

14

$^{114}R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ 及び $-SO_2NR^{119}R^{120}$ が挙げられる。前記 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{118} 、 R^{119} 及び R^{120} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。前記置換アルキル基におけるアリール部分の置換基としては、下記置換アリール基の置換基の例と同様のものが挙げられる。

【0038】本明細書において、芳香族基とは、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。前記置換アリール基におけるアリール部分は、上記アリール基の場合と同様である。前記置換アリール基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ 及び $-SO_2NR^{129}R^{130}$ が挙げられる。前記 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{123} 、 R^{124} 、 R^{125} 、 R^{126} 、 R^{127} 、 R^{128} 、 R^{129} 及び R^{130} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0039】本明細書において、複素環基とは、飽和複素環又は不飽和複素環を有する基の双方が含まれる。複素環は、5員又は6員環であるのが好ましい。また、複素環は、脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合しているもの。該複素環におけるヘテロ原子としては、例えば、ホウ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子等が挙げられる。その中でも、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましい。該複素環を構成する原子のうち、炭素原子が遊離の原子価(一価)を有する(複素環基は炭素原子において結合する)複素環基が好ましい。前記飽和複素環としては、例えば、ビリジン環、モルホリン環、2-ボラ-1,3-ジオキソラン環及び1,3-チアゾリジン環が挙げられる。前記不飽和複素環としては、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセリナゾール環、ビリジン環、ビリミジン環及びキノリン環が挙げられる。また、前記複素環基は、置換基を有しているもの。該置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が挙げられる。前記 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 、 R^{134} 、 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} 、 R^{138} 、 R^{139} 及び R^{140} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0040】前記カブラーとしては、以下のカブラーが好ましい。イエローカブラーとしては、米国特許3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許1,425,020号、同1,476,760号、米国

特許3, 973, 968号、同4, 314, 023号、同4, 511, 649号、欧州特許249, 473A号、同502, 424A号の式(1)、(11)で表されるカブルー、同513, 496A号の式(1)、

(2)で表されるカブルー(特に18頁のY-28)、同568, 037A号のクレーム1の式(1)で表されるカブルー、米国特許5, 066, 576号のカラム1の45~55行の一般式(1)で表されるカブルー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(1)で表されるカブルー、欧州特許498, 381A1号の40頁のクレーム1に記載のカブルー(特に18頁のD-35)、同447, 969A1号の4頁の式(Y)で表されるカブルー(特に、Y-1(17頁)、Y-54(41頁))、米国特許4, 476, 219号のカラム7の36~58行の式(11)~(IV)で表されるカブルー(特に11-17, 19(カラム17)、11-24(カラム19))が挙げられる。

【0041】マゼンタカブルーとしては、米国特許4, 310, 619号、同4, 351, 897号、欧州特許73, 636号、米国特許3, 061, 432号、同3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220(1984年6月)、同No. 24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4, 500, 630号、同4, 540, 654号、同4, 556, 630号、国際公開W088/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)、欧州特許456, 257号の[A-4]-63(134頁)、[A-4]-73、-75(139頁)、同486, 965号のM-4、-6(26頁)、M-7(27頁)、同571, 959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22、が挙げられる。

【0042】シアンカブルーとしては、米国特許4, 052, 212号、同4, 146, 396号、同4, 228, 233号、同4, 296, 200号、欧州特許73, 636号、特開平4-204843のCX-1、3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14~16頁)、特開平4-43345のC-7, 10(35頁)、34, 35(37頁)、(1-1)、(1-17)(42~43頁)、特開平6-67385の請求項1の一般式(1a)又は(1b)で表されるカブルーが挙げられる。

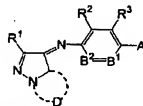
【0043】その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁、30頁)、EP355, 660A(4頁、5頁、45頁、47頁)記載のカブルーも有用である。

【0044】前記一般式(I)で表される化合物の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式(II)で表される化合物がさらに好ましい。

【0045】

【化8】

一般式(II)



【0046】前記一般式(II)において、R¹は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹⁷R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸COR²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表す。前記R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹及びR³¹は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。また、R²、R³、A、B²、及びB³は、前記一般式(I)の場合と同義であり、それらの好ましい範囲も同様である。

【0047】前記一般式(II)において、Dは、5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表し、少なくとも1つの置換基で置換されていてもよい。また、前記複素環は、さらに別の環と縮合環を形成してもよい。Dで表される5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群における、少なくとも1つの置換基としては、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR³¹、-SR³²、-CO₂R³³、-OCOR³⁴、-NR³⁵R³⁶、-CONR³⁷R³⁸、-SO₂R³⁹、-SO₂NR⁴⁰R⁴¹、-NR⁴²CONR⁴³R⁴⁴、-NR⁴⁵CO₂R⁴⁶、-COR⁴⁷、-NR⁴⁸COR⁴⁹及び-NR⁵⁰SO₂R⁵¹が挙げられる。前記R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹及びR⁵¹は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0048】前記一般式(II)において、R¹としては、水素原子、脂肪族基、芳香族基、-OR¹¹、-SR¹²、-NR¹⁵R¹⁶、-SO₂R¹⁹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-NR²⁸COR²⁹及び-NR³⁰SO₂R³¹が好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、-OR¹¹及び-NR¹⁵R¹⁶がより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、及び置換ジアルキルアミノ基がさらに好ましく、水素原子、

10

20

30

40

50

炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10の置換アルキル基、炭素原子数6～10のアリール基及び炭素原子数6～10の置換アリール基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基及び炭素原子数1～6の置換アルキル基が最も好ましい。

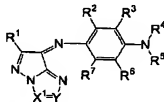
【0049】前記一般式(II)において、Aとしては、 $-NR^1R^2$ が好ましい。また、Dとしては、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、5員の含窒素複素環としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環がより好ましい。

【0050】前記一般式(II)で表される化合物の中でも、下記一般式(III)で表される油溶性のピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が特に好ましい。

【0051】

【化9】

一般式(III)



【0052】前記一般式(III)において、 R^1 、 R^2 、

R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、前記一般式(II)の場合と同義である。また、 X^1 及び Y は、各々独立に、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 X^1 及び Y の一方は必ず $-N=$ である。ただし、 X^1 及び Y が同時に $-N=$ となることはない。

【0053】前記一般式(III)において、 R^8 としては、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基が好ましく、水素原子、炭素数1～150の置換アルキル基及び炭素数6～150の置換アリール基がより好ましく、炭素数1～100の置換アルキル基及び炭素数6～100の置換アリール基が特に好ましい。

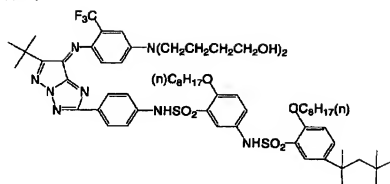
【0054】前記一般式(III)で表される化合物の中でも、 X^1 が $-N=$ であり、 Y が $-C(R^8)=$ となるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が好ましい。

【0055】次に、前記一般式(II)で表されるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物(M-1～16)を以下に示すが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

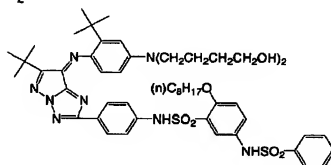
【0056】

【化10】

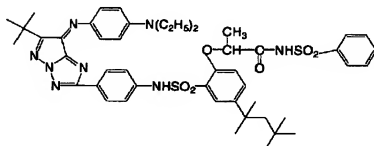
19
M-1



M-2



M-3

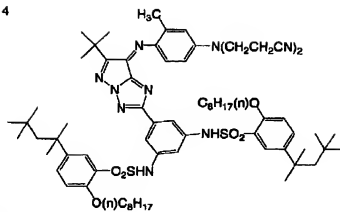


【0057】

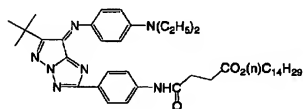
30 【化11】

21
M-4

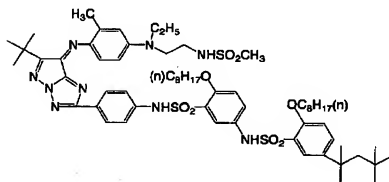
22



M-5

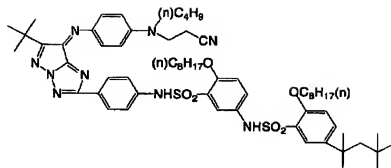


M-6

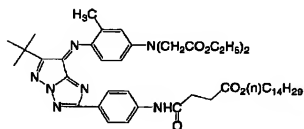


【0058】

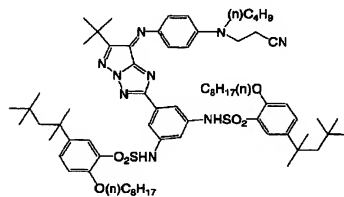
30 【化12】

23
M-7

M-8

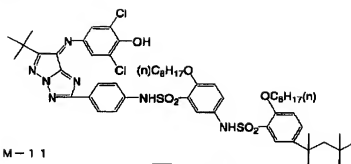


M-9

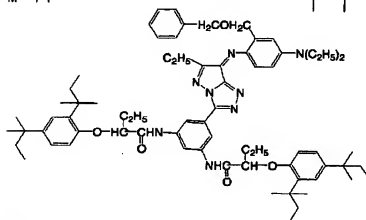


【0059】

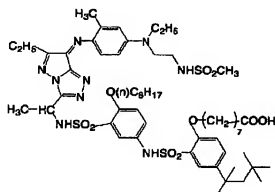
30 【化13】

25
M-10

M-11

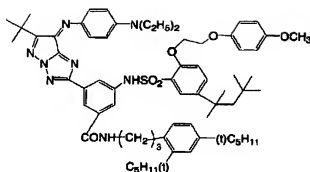


M-12

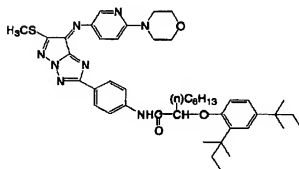


【0060】

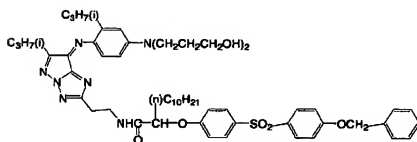
【化14】

27
M-13

M-14



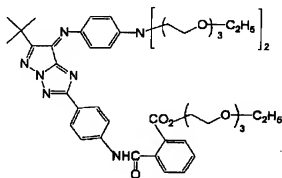
M-15



【0061】

* * 【化15】

M-16



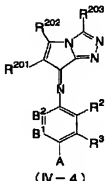
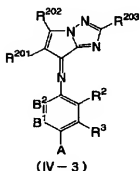
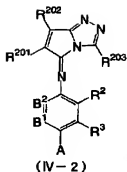
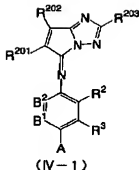
【化16】

【0062】本発明に使用可能な化合物としては、さらに、特願2000-78491号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、これらに何ら限定されるものではない。

【0063】前記一般式(II)で表される化合物は、例えば特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特願2000-78491号明細書に記載された方法を参考にして、合成することができる。

【0064】また、シアン染料としては、下記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物が、特に好ましく用いられる。

【0065】



【0066】前記一般式(IV-1)～(IV-4)において、A、R²、R³、B¹及びB²は、前記一般式(1)の場合と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。R²⁰¹、R²⁰²及びR²⁰³は、各々独立に、前記一般式(11)におけるR¹と同義である。R²⁰²及びR²⁰³は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0067】さらに、前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物におけるR²⁰¹が、ハメット置換基数 σ_p 値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。そして、ピロトリアゾールアゾメチン化合物におけるR²⁰¹及びR²⁰²のハメット置換基数 σ_p 値の和が、0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、特に好ましい。

【0068】ここで、前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物の色相について説明する。前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物は、R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³、及びR²、R³、A、B¹、B²の組合せにより、さまざまな色相を持つことができる。前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物は、R²⁰¹が電子吸引性の置換基であると、そうでない場合と比較して吸収波形がシャープとなり好ましい。そして、前記電子吸引性の程度が強いほど吸収波形はよりシャープになる。この点からR²⁰¹としては、アルキル基やアリール基よりも、ハメット置換基数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基が好ましく、0.45以上の電子吸引性基がより好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましい。

【0069】前記ピロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても、シアン色素としても用いることができるが、シアン色素として用いるのがより好ましい。なお、前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても使用することができる。前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物をシアン化合物とするためには、R²⁰¹及びR²⁰²のハメット置換基数 σ_p 値の和が0.70以上なの个好ましい。この σ_p 値の和が0.70未満であると、吸収極大波長がシアン色素としては短波長となり、人間の目には青色に見え、好ましくない。その中でも、R²⁰²のハメット置換基数 σ_p 値が0.30以上のものがより好ましい。また、R²⁰¹とR²⁰²のハメット置換基数 σ_p 値の和は、2.0以下のものが好ましい。

【0070】前記ハメット置換基数 σ_p 値が、0.30以上の電子吸引性基としては、例えば、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基などが挙げられる。

【0071】さらに詳しくは、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-(2-デシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル等)、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル等)、アリールスルフィニル基(例えば3-ペンタデシルフェニルスルフィニル等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル等)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジブチルスルファモイル等)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル、ヘptaフロプロピル等)ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ等)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロフェニルオキシ等)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ等)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の他の電子吸引性基で置換されたアリ-

ル基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル等）、複素環基（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル等）が挙げられる。

【0072】前記ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル等）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル等）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、n-オクタンスルホニル等）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル等）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル等）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロメチル等）などが挙げられる。

【0073】前記ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基（0.66）、ニトロ基（0.78）、メタンスルホニル基（0.72）などが挙げられる。

【0074】前記 R^{201} 及び R^{202} のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上の組合せとしては、 R^{201} がシアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びハロゲン化アルキル基から選択され、 R^{202} がアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基及びハロゲン化アルキル基から選択される組み合わせが好ましい。

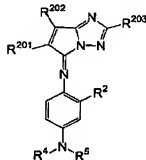
【0075】本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の好ましい構造としては、下記一般式（IV-1a）で表される化合物であって、 R^1 が、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4の置換アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、炭素数1~5のアシルアミノ基、炭素数1~5のアミノカルボニルアミノ基、又は炭素数2~5のアルコキシカルボニルアミノ基であり、 R^1 及び R^2 が、各々独立に、水素原

子、炭素数1~18のアルキル基又は炭素数1~18の置換アルキル基であり、 R^{201} 及び R^{202} が、各々独立に、ハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.30以上の電子吸引性基であり、 R^{203} が、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数1~18の置換アルキル基、又は炭素数6~20の置換又は無置換のアリール基であるものが挙げられる。

【0076】そして前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物を、シアン色素として用いる場合には、前記好ましい構造の中でも、 R^{201} と R^{202} のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上の化合物が好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値の和が1.00以上のものがより好ましい。本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のうち、下記一般式（IV-1a）で表される構造であって、 R^1 が、水素原子又はメチル基であり、 R^1 及び R^2 が、各々独立に、炭素原子数1~5のアルキル基であり、 R^{201} がシアノ基であり、 R^{202} がアルコキシカルボニル基であり、 R^{203} がアリール基であるものが、最も好ましい。

【0077】

【化17】



(IV-1a)

【0078】ここで、本明細書で用いられるハメット置換基定数については、特願平11-365188号明細書に記載があり、本発明の σ_p 値も、その記載の中で定めるものと同義である。

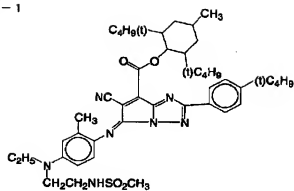
【0079】本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物（C-1~9）を以下に挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0080】

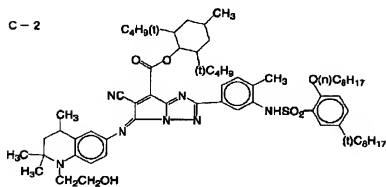
【化18】

33
C-1

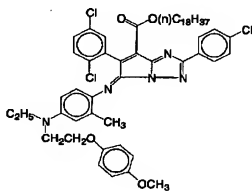
34



C-2



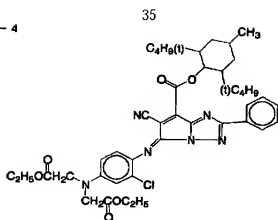
C-3



【0081】

【化19】

C-4

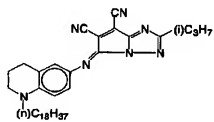


【0082】

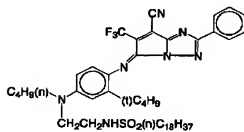
【化20】

10

C-5



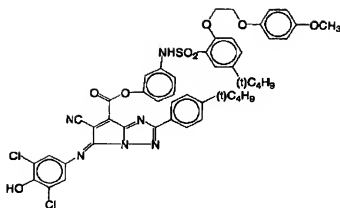
C-6



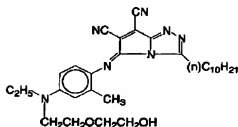
20

37
C-7

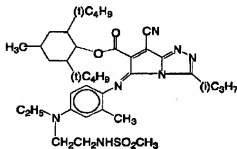
38



C-8



C-9



【0083】本発明に使用可能な化合物としては、さらに特願平11-365188号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

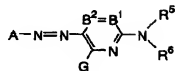
【0084】なお、前記一般式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロトリアゾールアゾメチン化合物は、特開平5-177959号、同9-292679号、同10-62926号公報、及び特願平11-365188号明細書に記載の方法を参考に、合成することができる。

【0085】本発明における油性染料としては、下記一般式(M-1)で表される化合物(以下、「アゾ染料」と称する場合がある)を用いることが好ましい。以下に、本発明の一般式(M-1)で表される化合物について説明する。

【0086】

【化21】

一般式(M-1)



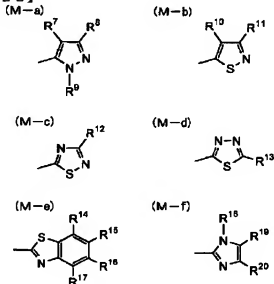
【0087】前記一般式(M-1)において、Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹及びB²は、B¹が=C R¹を表しB²が=C R²を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹—又は=C R²—を表す。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニル

ルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5〜6員環を形成してもよい。

【0088】本発明の前記一般式(M-1)で表される化合物について詳細に説明する。前記一般式(M-1)において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例としては、N、O、及びSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例としては、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は、更に置換基を有していてもよい。中でも、下記一般式(M-a)から(M-f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0089】

【化22】



【0090】前記一般式(M-a)〜(M-f)の R^1 〜 R^{20} は、後に説明する置換基G、 R^1 及び R^2 と同じ置換基を表す。前記一般式(M-a)〜(M-f)のうち、好ましいのは一般式(M-a)及び(M-b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好

ましいのは一般式(M-a)で表されるピラゾール環である。 R^1 及び R^2 は、 R^1 が CR^1 を表し R^2 が CR^2 を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が CR^1 又は CR^2 を表すものがより好ましい。 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 R^1 及び R^2 で表される好ましい置換基には、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、又は複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、 R^1 、 R^2 が同時に水素原子であることはない。

【0091】G、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0092】Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても

よい。

【0093】 R^1 及び R^2 で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基及びシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。 R^1 と R^1 、又は、 R^1 と R^2 が結合して 5〜6 員環を形成してもよい。A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、G で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、前記 G、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げることができる。

【0094】以下、G、 R^1 及び R^2 で表される置換基について詳しく説明する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラキル基、及び置換アラキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1〜20 であることが好ましく、1〜16 であることがさらに好ましい。アラキル基及び置換アラキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリール基を挙げることができる。

【0095】本明細書において、芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は 6〜20 であることが好ましく、6〜16 がさらに好ましい。芳香族基の例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基及び m-（3-スルホプロピルアミノ）フェニル基が含まれる。複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環、又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5 員又は 6 員環の複素環基が好ましい。置換基の例としては、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、及びイオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例としては、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、及び 2-フリル基が含まれる。

【0096】前記アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の例としては、各々、メタンスルホニル基及びフェニルスルホニル基を挙げることができる。前記ア

ルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基の例としては、各々、メタンスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0097】前記アシル基は、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が 1〜12 のアシル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例としては、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

【0098】前記アミノ基には、アルキル基、アリール基、及び複素環基で置換されたアミノ基が含まれる、アルキル基、アリール基、及び複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数 1〜6 のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が挙げられる。前記アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が 6〜12 のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び 2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0099】前記アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が 1〜12 のアルコキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び 3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0100】前記アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が 6〜12 のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及び o-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0101】前記アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が 2〜12 のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例としては、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ基及び 3、5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0102】前記ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレ

ド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基及びアリール基が含まれる。ウレイド基の例としては、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0103】前記スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例としては、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0104】前記アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例としては、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0105】前記アリールスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の例としては、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0106】前記カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例としては、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0107】前記スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例としては、ジメチルスルファモイル基及びジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

【0108】前記アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0109】前記アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例としては、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0110】前記カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例としては、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0111】前記アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例としては、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0112】前記アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例としては、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

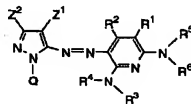
【0113】前記アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と、無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例としては、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0114】本発明において、特に好ましいアゾ染料は、下記一般式(M-II)で表される化合物である。

【0115】

【化23】

一般式 (M-II)



【0116】前記一般式 (M-II) において、Z¹ はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子求引性基を表す。Z¹ は σ_p 値が 0.30～1.0 の電子求引性

基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子求引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基及び炭素数1～12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0117】 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、前記一般式(M-I)の場合と同義である。 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。その中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が、特に好ましい。 Z^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。 Q は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。その中でも、 Q は5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも、特に、芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子及び炭素原子が挙げられる。5～8員環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノネン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサラン環、スルホラン環、及びチアラン環等が挙げられる。

【0118】前記一般式(M-II)で説明した各基は、更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式(M-I)で説明した置換基、 G 、 R^1 及び R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0119】ここで、置換基 Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange'

s Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未記であってもハメット則に基づいて測定した場合に、その範囲内に包まれるであろう置換基を含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(M-I)及び(M-II)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0120】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子求引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基)を例として挙げることができる。ハメット σ_p 値が0.45以上の電子求引性基としては、上記に加えアシル基(例えば、アセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、ドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、 m -クロロフェノキシカルボニル基)、アルキルスルフィニル基(例えば、 n -プロピルスルフィニル基)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基)、スルファモイル基(例えば、 N -エチルスルファモイル基、 N - γ -メチルスルファモイル基)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル基)を挙げることができる。

【0121】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子求引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、カルバモイル基(例えば、 N -エチルカルバモイル基、 N - γ -ブチルカルバモイル基)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ基)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ基)、スルホアリールオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ基)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子求引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル基、ベンタクロロフェニル基)、及び複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル基)を挙げることができる。 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0122】前記一般式(M-I)で表される化合物として、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R^3 及び R^4 は、好ましくは水素原子、アルキル

基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^1 及び R^2 が共に水素原子であることはない。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ペンゾチアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(ニ) B^1 及び B^2 は、各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ であり、そしてこれら R^1 、 R^2 は、各々、好ましくは水素原

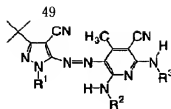
子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基である。

【0123】なお、一般式 (M-1) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0124】前記一般式 (M-1) で表される化合物の例示化合物 ($a-1 \sim a-27$ 、 $b-1 \sim b-6$ 、 $c-1 \sim c-3$ 、 $d-1 \sim d-4$ 、 $e-1 \sim e-4$) を以下に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではない。

【0125】

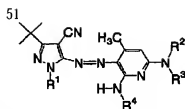
【表 1】



| 実験 | R ¹ | R ² | R ³ |
|------|----------------|----------------|----------------|
| a-1 | | | |
| a-2 | | | |
| a-3 | | | |
| a-4 | | | |
| a-5 | | | |
| a-6 | | | |
| a-7 | | | |
| a-8 | | | |
| a-9 | | | |
| a-10 | | | |

【0126】

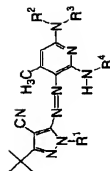
【表2】



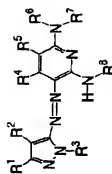
| 染料 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|------|----------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| a-11 | | | | |
| a-12 | | SO ₂ CH ₃ | | |
| a-13 | | COCH ₃ | C ₈ H ₁₇ (l) | C ₈ H ₁₇ (l) |
| a-14 | | | | |
| a-15 | | SO ₂ CH ₃ | | C ₈ H ₁₇ (l) |

【0127】

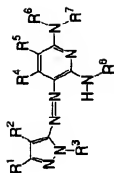
【表3】



| 染料 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| a-16 | | | | |
| a-17 | | | | |
| a-18 | | | | |
| a-19 | | | | |
| e-20 | | | | |



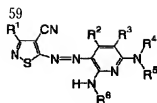
| 染料 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ |
|------|----------------|---------------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| a-21 | | CN | | H | CONH ₂ | SO ₂ CH ₃ | | |
| a-22 | | Br | | COOC ₂ H ₅ | H | | C ₈ H ₁₇ (l) | COCH ₃ |
| a-23 | | SO ₂ CH ₃ | | CONH ₂ | H | | | |
| a-24 | | CN | | H | H | | | SO ₂ CH ₃ |



| 原料 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ |
|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|
| a-25 | | Br | | H | CONH ₂ | COCH ₃ | | |
| a-26 | | CN | | CH ₃ | H | | | |
| a-27 | | CN | | CH ₃ | CN | H | | |

【0130】

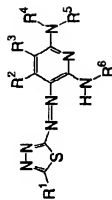
【表6】



| 銘柄 | R¹ | R² | R³ | R⁴ | R⁵ | R⁶ |
|-----|-----|-----|-------|----|----|----|
| b-1 | CH₃ | CH₃ | CN | H | | |
| b-2 | CH₃ | CH₃ | CN | H | | |
| b-3 | CH₃ | CH₃ | CONH₂ | H | | |
| b-4 | CH₃ | CH₃ | H | H | | |
| b-5 | CH₃ | CH₃ | H | | | |
| b-6 | CH₃ | CH₃ | H | | | |

【0131】

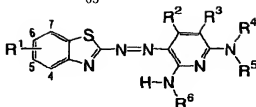
【表7】



| 実施例 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ |
|-----|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| d-1 | CH ₃ | CH ₃ | CN | H | | |
| d-2 | CH ₃ | H | H | | | |
| d-3 | | CH ₃ | CONH ₂ | H | | |
| d-4 | | CH ₃ | H | | | |

65

66



| 染料 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ |
|-----|-------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| e-1 | 5-Cl | CH ₃ | CONH ₂ | H | C ₈ H ₁₇ (t) | C ₈ H ₁₇ (t) |
| e-2 | 5,6-diCl | H | H | | | |
| e-3 | 5,6-diCl | CH ₃ | H | | | COCH ₃ |
| e-4 | 5-NO ₂ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | | |

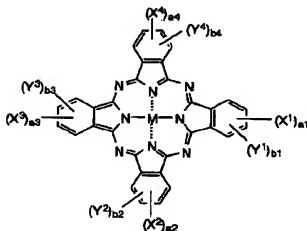
【0134】本発明における油性染料としては、下記一般式（C-1）で表される化合物（以下、「フタロシアン染料」と称する場合がある）を用いることが好ましい。以下に、一般式（C-1）で表される化合物につ*

*いて説明する。

【0135】

【化24】

一般式（C-1）



【0136】前記一般式（C-1）において、X¹、X²、X³及びX⁴は、各々独立に、-SO-Z¹、-SO₂-Z¹、又は-SO₂NR²¹R²²を表す。

【0137】Z¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも

置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0138】R²¹及びR²²は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置

換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただし R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることはない。

【0139】 R^1 、 R^2 及び Z^1 が表す、置換又は無置換のアルキル基は、炭素原子数が1〜30のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0140】 R^1 、 R^2 及び Z^1 が表す、置換基を有するシクロアルキル基又は無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5〜30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0141】 R^1 、 R^2 及び Z^1 が表す、置換基を有するアルケニル基又は無置換のアルケニル基は、炭素原子数が2〜30のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0142】 R^1 、 R^2 及び Z^1 が表す、置換基を有するアラールキル基又は無置換のアラルキル基は、炭素原子数が7〜30のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0143】 R^1 、 R^2 及び Z^1 が表すアリール基の置換基としては、後述の Z^1 、 R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、中でもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が更に好ましい。

【0144】 R^1 、 R^2 及び Z^1 が表すヘテロ環基とし

ては、5員又は6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であってもよい。以下に、 R^1 、 R^2 及び Z^1 で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ビリミジン、トリアジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ペンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ペンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペペリジン、ペペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。この中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ビリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ペンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。これらは置換基を有していてもよい。

【0145】 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラールキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。

【0146】これら中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0147】 Z^1 、 R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0148】ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1〜30の直鎖又は分枝鎖アルキル基、炭

10

20

30

40

50

炭素数 7～30 のアラルキル基、炭素数 2～30 のアルケニル基、炭素数 2～30 の直鎖又は分岐鎖アルケニル基、炭素数 3～30 の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基、炭素数 3～30 の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基で、詳しくは (例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 ι -ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、アリール基 (例えば、フェニル、4- ι -ブチルフェニル、2, 4-ジ- ι -アミルフェニル)、ヘテロ環基 (例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4- ι -ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3- ι -ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基 (例えば、アセタミド、ベンザミド、4-(3- ι -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基 (例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基 (例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基 (例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基 (例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基 (例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5- ι -オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基 (例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基 (例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基 (例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基 (例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基 (例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基 (例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基 (例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基 (例えば、トリメチルシリル

キシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基 (例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基 (例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ヘテロ環チオ基 (例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ- ι -フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ビリジリチオ)、スルフィニル基 (例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基 (例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基 (例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基 (例えば、カルボキシル基、スルホ基、及び 4 級アンモニウム基) 等が挙げられる。

【0149】 $a' \sim a'$ 、 $b' \sim b'$ は、各々、 $X' \sim X'$ 、 $Y' \sim Y'$ の置換基数を表し、 $a' \sim a'$ は各々独立に 0～4 の整数を表し、 $b' \sim b'$ は各々独立に 0～4 の整数を表す。ただし、 $a' \sim a'$ の総和は 2 以上である。ここで、 $a' \sim a'$ 及び $b' \sim b'$ が 2 以上の整数を表すとき、複数の $X' \sim X'$ 及び $Y' \sim Y'$ は各々同一でも異なっている。

【0150】 a' 、 b' は、 $a' + b' = 4$ の関係を満たす各々独立の 0～4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a' が 1 又は 2 を表し、 b' が 3 又は 2 を表す組み合わせであり、その中でも a' が 1 を表し、 b' が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0151】 a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の 0～4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a^2 が 1 又は 2 を表し、 b^2 が 3 又は 2 を表す組み合わせであり、その中でも a^2 が 1 を表し、 b^2 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0152】 a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の 0～4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a^3 が 1 又は 2 を表し、 b^3 が 3 又は 2 を表す組み合わせであり、その中でも a^3 が 1 を表し、 b^3 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0153】 a' 、 b' は、 $a' + b' = 4$ の関係を満たす各々独立の 0～4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a' が 1 又は 2 を表し、 b' が 3 又は 2 を表す組み合わせであり、その中でも a' が 1 を表し、 b' が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0154】M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。M として好ましいものは、水素原子、金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO 等が挙げられる。また、水酸化物としては、Si(O

H)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl₃、SiCl₄、VC1₂、VOCl₃、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₄等が挙げられる。これらの中でも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0155】また、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)又は3量体を形成してもよく、その場合のMは、各々、同一であっても異なるものであってもよい。

【0156】Lで表される2価の連結基は、オキシ基(-O-)、チオ基(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホニル基(-SO₂-)、イミノ基(-NH-)、又はメチレン基(-CH₂-)が好ましい。

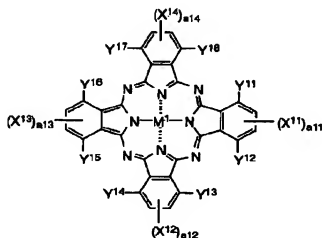
【0157】前記一般式(C-1)で表される化合物として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0158】X¹~X⁴としては、各々独立に、-SO₂-Z¹又は-SO₂NR¹R²が特に好ましい。

【0159】Z¹は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0160】R¹及びR²は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリー*

一般式(C-11)



【0167】前記一般式(C-II)において、X¹¹~X¹⁴、Y¹¹~Y¹⁸は、前記一般式(C-I)の中のX¹~X⁴、Y¹~Y⁴と各々同義であり、好ましい例も同様である。また、M¹は、前記一般式(C-I)中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0168】具体的には、式(C-II)中、X¹¹、X¹²、X¹³及びX¹⁴は、各々独立に、-SO₂-Z¹¹、-

*ル基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0161】Y¹~Y⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコシカルボニル基、カルボキシ基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、及びスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0162】a¹~a⁴は、各々独立に、1又は2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。b¹~b⁴は、各々独立に、3又は2であることが好ましく、特に3であることが好ましい。

【0163】Mは、水素原子、金属元素又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0164】前記一般式(C-1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0165】前記一般式(C-1)で表される化合物の中でも、下記一般式(C-II)で表される構造の化合物がより好ましい。

【0166】

【化25】

SO₂-Z¹¹、又は-SO₂NR¹¹R¹²を表す。Z¹¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。R¹¹は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、

置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、 R^4 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 及び Y^{17} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表し、各々の基は、さらに置換基を有していてもよい。 $a^{11} \sim a^{17}$ は各々 $X^{11} \sim X^{17}$ の置換基数を表し、各々独立に、0～2の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、 $a^{11} \sim a^{17}$ が2を表すとき、2つの $X^{11} \sim X^{17}$ は各々同一でも異なってもよい。 M^1 は水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化合物である。

【0169】前記一般式(C-II)中、好ましくは $a^{11} \sim a^{17}$ は、 $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 8$ の範囲である各々独立の1又は2の整数を表し、特に好ましいのは、 $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは、 $a^{11} = a^{12} = a^{13} = a^{14} = 1$ のときである。

【0170】一般式(C-II)で表される化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0171】 $X^{11} \sim X^{14}$ としては、各々独立に $-SO_2-$ 又は $-SO_2NR^5R^6$ が特に好ましい。

【0172】 Z^{11} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0173】 R^{23} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0174】 R^{24} は、各々独立に、置換若しくは無置換

のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0175】 $Y^{11} \sim Y^{17}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0176】 $a^{11} \sim a^{17}$ は、各々独立に、1又は2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。

【0177】 M^1 は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化合物を表し、特に、Cu、Ni、Zn、Alが好ましく、その中でもCuが最も好ましい。

【0178】前記一般式(C-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0179】前記一般式(C-I)で表される化合物は、その合成法によって不可避免的に置換基 R_n ($n=1 \sim 4$)及び Y_q ($q=1 \sim 4$)の導入位置及び導入個数が異なる類縁体混合物である平均化が一般的であり、これら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明は、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。

【0180】本発明においては、前記一般式(C-I)及び(C-II)で表される化合物であるフタロシアニン系色素類縁体混合物を、置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0181】(1) β -位置置換型：(2及び/又は3位、6及び/又は7位、10及び/又は11位、14及び/又は15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0182】(2) α -位置置換型：(1及び/又は4位、5及び/又は8位、9及び/又は12位、13及び/又は16位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0183】(3) α 、 β -位混合置換型：(1～16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0184】本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置)フタロシアニン系染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置置換型、 α -位置置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0185】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井・小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines-Properties and Applications」(P. 1~54)等に記載、引用若しくはこれらに類似の方法を組み合わせて合成することができる。

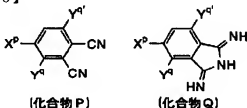
【0186】本発明の一般式(C-I)で表される化合物は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号の各公報などに記載されているように、例えば、無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β -位混合置換型混合物として得られる。

【0187】前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を多くフタロシアニン核に導入すると、酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0188】それに対して、本発明の一般式(C-II)で表される化合物は、例えば、下記式で表されるフタロニトリル誘導体(化合物P)及び/又はジイミノイソインドリン誘導体(化合物Q)を下記一般式(C-III)で表される金属誘導体と反応させて得られる化合物から誘導できる。

【0189】

【化26】



【0190】化合物P、Q中、pは、11~14を表し、q及びq'は、各々独立に、11~18を表す。

【0191】一般式(C-III)

M-(Y)。

前記一般式(C-III)において、Mは、前記一般式

(C-I)及び(C-II)で表される化合物におけるMと同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を表し、dは1~4の整数を表す。

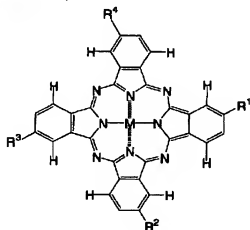
【0192】即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に、本発明のように酸化電位を高くするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記合成法は一般式(C-I)で表される化合物の合成法と比較して極めて優れている。

【0193】かくして得られる前記一般式(C-II)で表される化合物は、通常、X'の各置換位置における異性体である下記一般式(C-II-1)~(C-II-4)で表される化合物の混合物、即ち β -位置置換型(2及び又は3位、6及び又は7位、10及び又は11位、14及び又は15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)となっている。

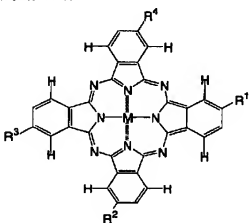
【0194】

【化27】

一般式(C-II-1)



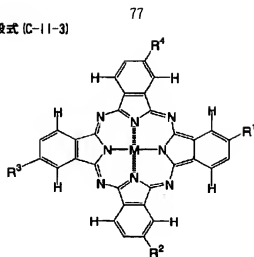
一般式(C-II-2)



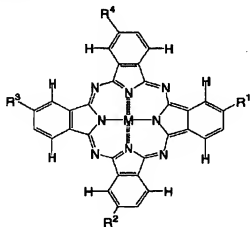
【0195】

【化28】

一般式 (C-II-3)



一般式 (C-II-4)



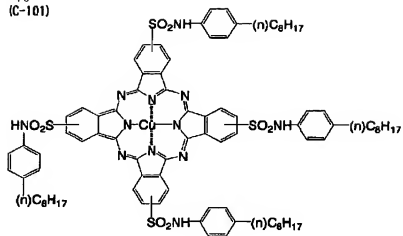
【0196】前記一般式 (C-II-1) ~ (C-II-4) において、 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式 (C-II) における $(X^{II}) a^{II} \sim (X^{IV}) a^{IV}$ と同義である。

【0197】本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出されている。中でも α 、 β 一位混合置換型よりは β 一位置換型の方が、色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にある。

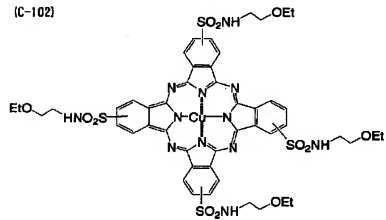
10 【0198】前記一般式 (C-1) 又は (C-II) で表される化合物の例示化合物 (C-101 ~ C-120) を下記に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではない。

【0199】

【化 29】

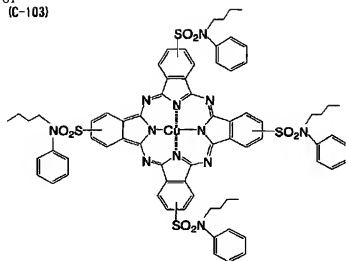
79
(C-101)

(C-102)

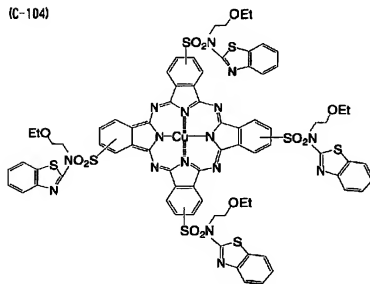


【0200】

【化30】

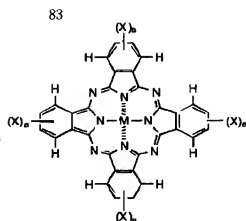
81
(C-103)

(C-104)

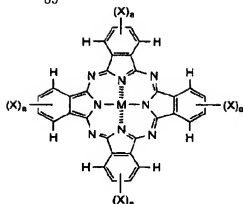


【0201】

30 【表10】



| 化合物 No. | M | X | a |
|---------|----|---|---|
| C-105 | Cu | $-\text{SO}_2\text{NHC}_8\text{H}_{17}(\text{t})$ | 1 |
| C-106 | Cu | | 1 |
| C-107 | Cu | | 1 |
| C-108 | Cu | | 1 |
| C-109 | Cu | | 1 |
| C-110 | Cu | | 1 |
| C-111 | Cu | | 1 |
| C-112 | Cu | $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | 1 |



| 化合物 No. | M | X | a |
|---------|----|---|---|
| C-113 | Cu | $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \\ \text{—SO}_2\text{—} \end{array} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \begin{array}{c} \\ \text{C}_8\text{H}_{17}(\text{l}) \end{array}$ | 1 |
| C-114 | Cu | $\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5(\text{i})$ | 1 |
| C-115 | Cu | $\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | 1 |
| C-116 | Cu | $\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{NHCOC(CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ | 1 |
| C-117 | Cu | $\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ | 1 |
| C-118 | Cu | $\text{—SO}_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$ | 2 |
| C-119 | Cu | $\text{—SO}_2\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \begin{array}{c} \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{l}) \end{array}$ | 1 |
| C-120 | Cu | $\text{—SO}_2\text{—} \text{C}_6\text{H}_5$ | 1 |

【0203】前記一般式(C-1)で表される化合物は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式(C-11)で表される化合物は、特願2000-24352号、同2000-47013号、同2000-57063号、同2000-96610号の各明細書に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0204】—疎水性高沸点有機溶媒—
本発明において、着色微粒子は疎水性高沸点有機溶媒を含有する。疎水性高沸点有機溶媒は疎水性であり、かつ、沸点は150℃以上である。ここで「疎水性」とは、25℃における蒸留水に対する溶解度が3%以下であることをいう。前記疎水性高沸点有機溶媒の沸点は、170℃以上であるのが好ましい。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は、3～12が好ましく、4～10がより好ましい。なお、ここでの誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

【0205】前記疎水性高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の疎水性高沸点有機溶媒が好ましい。

【0206】前記疎水性高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が特に好ましい。

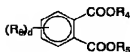
【0207】

【化31】

式〔S-1〕



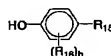
式〔S-2〕

式〔S-3〕 $(\text{Ar}-\text{COO})_6\text{R}_7$ 式〔S-4〕 $(\text{R}_8-\text{COO})_h\text{R}_9$ 式〔S-5〕 $\text{R}_{10}-(\text{COO}-\text{R}_{11})_g$

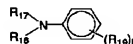
式〔S-6〕



式〔S-7〕



式〔S-8〕

式〔S-9〕 $\text{R}_{20}-\text{S}(\text{O})_j\text{R}_{21}$

【0208】前記式〔S-1〕において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、 a 、 b 及び c は、各々独立に、0又は1を表す。

【0209】前記式〔S-2〕において、 R_4 及び R_5 は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R_6 は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。 d は、0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R_6 は同じであってもよいし、異なっているてもよい。

【0210】前記式〔S-3〕において、 Ar は、アリール基を表す。 e は、1～6の整数を表す。 R_7 は、 e 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0211】前記式〔S-4〕において、 R_8 は、脂肪族基を表す。 f は、1～6の整数を表す。 R_9 は、 f 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0212】前記式〔S-5〕において、 g は、2～6の整数を表す。 R_{10} は、 g 価の炭化水素基（ただしアリ

ール基を除く）を表す。 R_{11} は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0213】前記式〔S-6〕において、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。 R_{15} と R_{16} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0214】前記式〔S-7〕において、 R_{16} は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。 R_{18} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 h は、0～3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R_{16} は同じであってもよいし、異なっているてもよい。

【0215】前記式〔S-8〕において、 R_{17} 及び R_{18} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R_{19} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 i は、0～4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R_{19} は、同じであってもよいし、異なっているてもよい。

【0216】前記式〔S-9〕において、 R_{20} 及び R_{21} は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は、1又は2を表す。

【0217】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 、 R_8 、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{21}$ が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいてもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0218】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 、 R_8 、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{21}$ が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシ基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0219】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 、 R_8 、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{21}$ がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0220】前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、 R_7 、 R_9 又は R_{10} が炭化水

素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0221】次に、本発明において特に好ましい疎水性高沸点有機溶媒について説明する。

【0222】前記式〔S-1〕において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-シクロエチル、2, 3-ジクロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-*t*-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシリル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。a、b及びcは、各々独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

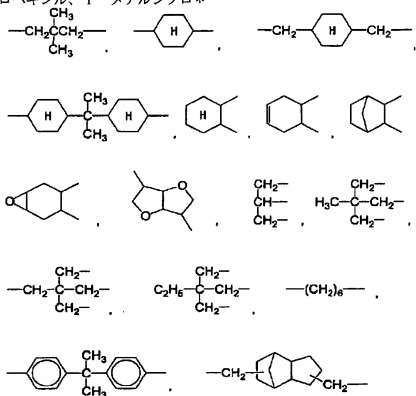
【0223】前記式〔S-2〕において、 R_1 及び R_2 は、C数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、1-メチルシクロ*

*ヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R_1 について挙げたアリール基、4-*t*-ブチルフェニル、4-*t*-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-*t*-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-*t*-ペンチルフェニル）である。 R_3 は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、*t*-ブチル、n-ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、n-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。dは、0又は1である。

【0224】前記式〔S-3〕において、 A_r は、C数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、eは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R_1 は、e個のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基（例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(CH_2)_2-$ 、

【0225】

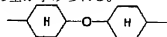
【化32】



【0226】又は、e 個の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水

91

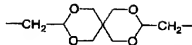
素基【例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、更に以下の基が挙げられる。】*



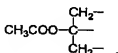
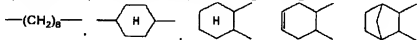
*

*【0227】

【化33】



【0228】前記式【S-4】において、 R_1 は、C数3~24（好ましくは3~17）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8、9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、 f は、1~4（好ましくは1~3）の整数であり、 R' は、 f 価のC数2~24（好ましくは2~18）の炭化水素基又はc価の炭素原子数4~24（好ましくは4~18）のエーテル結合※



【0231】 R_{11} は、C数1~24（好ましくは4~18）の脂肪族基又はC数6~24（好ましくは6~18）のアリール基（例えば、前記 R_1 について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0232】前記式【S-6】において、 R_{12} は、C数1~20の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2、4-ジ- α -ベンチルフェノキシメチル、4- α -ベンチルフェノキシメチル、3-（2、4-ジ- α -ベンチルフェノキシ）プロピル、1-（2、4-ジ- α -ベンチルフェノキシ）プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6~24（好ましくは6~18）のアリール基（例えば前記 R_1 について挙げたアリール基）である。 R_{13} 及び R_{14} は、C数3~24（好ましくは3~18）の脂肪族基（例えばn-プロピル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル）又はC数6~18（好ましくは6~15）のアリール基（例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル）である。 R_{13} と R_{14} とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 R_{12} と R_{13} とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは、 $-\text{CO}-$ 又は SO_2 を表し、 $-\text{CO}-$ が好ましい。

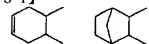
【0233】前記式【S-7】において、 R_{15} は、C数

※で互いに連結した炭化水素基（例えば前記 R_1 について挙げた基）である。

【0229】前記式【S-5】において、 g は、2~4（好ましくは2又は3）であり、 R_{10} は、 g 価の炭化水素基【例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、更に以下の基が挙げられる。】

【0230】

【化34】



30

1~24（好ましくは3~18）の脂肪族基（例えばメチル、イソプロピル、 α -ブチル、 α -ペンチル、 α -ヘキシル、 α -オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、 α -ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、C数2~24（好ましくは5~17）のアルコキシカルボニル基（例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル）C数1~24（好ましくは3~18）のアルキルスルホニル基（例えばn-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル）、C数6~30（好ましくは6~24）のアリールスルホニル基（例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル）、C数6~32（好ましくは6~24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）又はシアノ基である。

40

【0234】 R_{16} は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1~24（好ましくは3~18）のアルキル基（例えば前記 R_{15} について挙げたアルキル基）、C数5~17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6~32（好ましくは6~24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1~24（好ましくは1~18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキ

93

シ、ベンジルオキシ、*n*-ドデシルオキシ、*n*-ヘキサデシルオキシ)又はC数6~32(好ましくは6~24)のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、*p*-*t*-ブチルフェノキシ、*p*-*t*-オクチルフェノキシ、*m*-ペンタデシルフェノキシ、*p*-ドデシルオキシフェノキシ)であり、*h*は1~2の整数である。

【0235】前記式〔S-8〕において、*R*₁₇及び*R*₁₈は、前記*R*₁₃及び*R*₁₄と同じであり、*R*₁₉は前記*R*₁₈と同じである。

【0236】前記式〔S-9〕において、*R*₂₀及び*R*₂₁は、前記*R*₁、*R*₂及び*R*₃と同じである。*j*は1又は2を表し、1が好ましい。

【0237】以下に、前記疎水性高沸点有機溶媒の具体例(前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1~23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24~39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40~44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45~50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51~58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59~67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68~75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76~79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80~81)を示す。

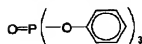
【0238】

【化35】

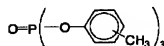
94

式〔S-1〕で表される化合物

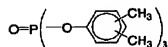
S-1



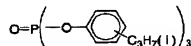
S-2



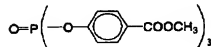
S-3



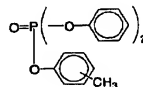
S-4



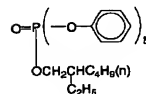
S-5



S-6

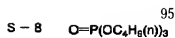


S-7



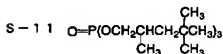
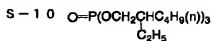
30 【0239】

【化36】

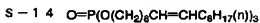
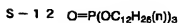


* 【0240】

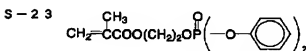
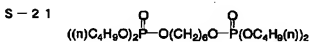
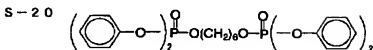
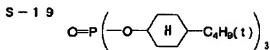
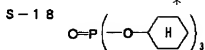
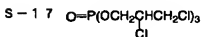
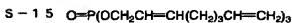
【化37】



10



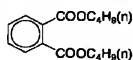
20



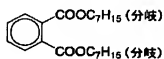
97

式〔S-2〕で表される化合物

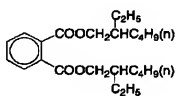
S-24



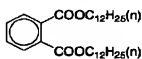
S-25



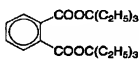
S-26



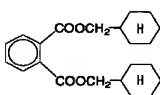
S-27



S-28



S-29

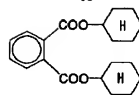


〔0242〕

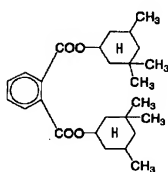
〔化39〕

S-30

98

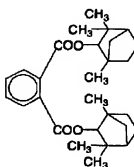


S-31



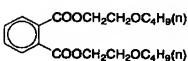
10

S-32



20

S-33

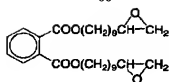


〔0243〕

30 〔化40〕

S-34

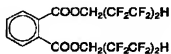
99



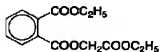
【0244】

【化41】

S-35

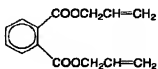


S-36

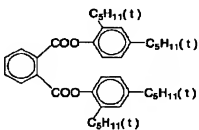


10

S-37

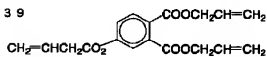


S-38



20

S-39



101

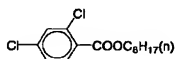
102

式〔S-3〕で表される化合物

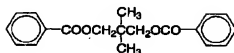
S-40



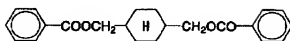
S-41



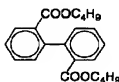
S-42



S-43



S-44



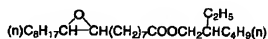
【0245】

* * 【化42】

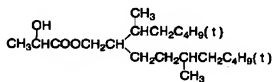
式〔S-4〕で表される化合物

S-45 (n)C₁₉H₄₁COOC₁₈H₃₅(n)

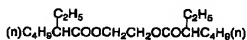
S-46



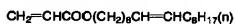
S-47



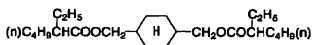
S-48



S-49



S-50

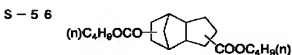
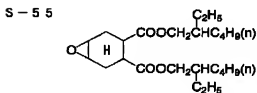
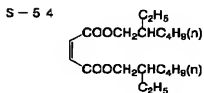
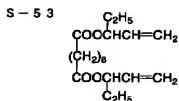
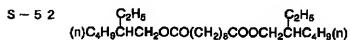
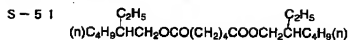


【0246】

【化43】

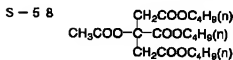
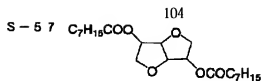
103

式〔S-5〕で表される化合物



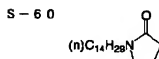
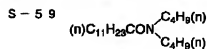
〔0247〕

〔化44〕

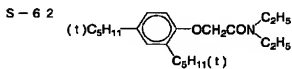
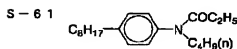


10

式〔S-6〕で表される化合物



20

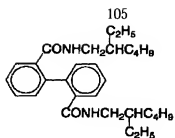


〔0248〕

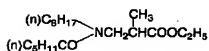
〔化45〕

30

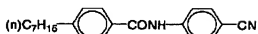
S-63



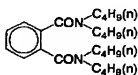
S-64



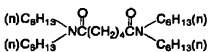
S-65



S-66



S-67



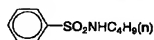
【0249】

【化46】

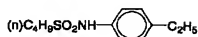
10

式 (S-7) で表される化合物

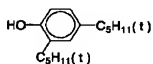
S-68



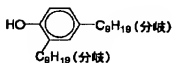
S-69



S-70

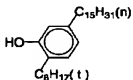


S-71

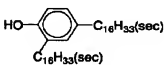


20

S-72



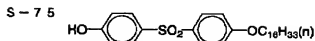
S-73



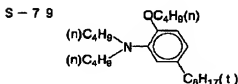
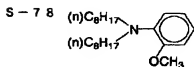
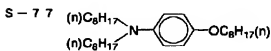
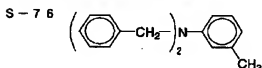
【0250】

30 【化47】

107



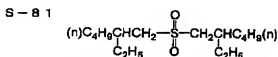
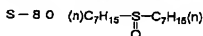
式〔S-8〕で表される化合物



【0251】

【化48】

式〔S-9〕で表される化合物



【0252】本発明において、疎水性高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用などが挙げられる。

【0253】前記疎水性高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び/又は、これら疎水性高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,2

10

20

30

40

50

108

09号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第309,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0254】一着色微粒子分散物の製造—

本発明の着色微粒子分散物は、油性染料と前記疎水性高沸点有機溶媒を少なくとも含む着色微粒子を、水性媒体に分散してなる。具体的には、前記油性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒を共乳化分散させる方法(共乳化分散法)が挙げられる。前記共乳化分散法としては、前記油性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒を含有する有機溶媒相に水を添加すること、並びに、水中に該有機溶媒相を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒相を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0255】前記共乳化分散法において用いられる乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーが特に好ましい。

【0256】前記高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A.P.V. GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スズノマシン)等が挙げられる。

【0257】また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳

化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化解散装置の例として、DeBEE2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) が挙げられる。

【0258】前記超高压乳化解散装置を用いて乳化解散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)がさらに好ましい。本発明においては、前記乳化解散の際、例えば、攪拌乳化解散機で乳化した後、超高压ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化解散装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化解散装置で乳化解散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット記録用インクを充填する間に再度超高压ホモジナイザーを通してのもも好ましい。

【0259】前記乳化解散の際、前記疎水性高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、低沸点有機溶媒を実質的に除去するのが好ましい。低沸点有機溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。低沸点有機溶媒の除去工程は、乳化解散後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0260】前記乳化解散の際、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキسد界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)、また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤、さらに特開昭59-157、636号のNo.37、(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo.308119(1989年)に記載のもの等が好適に挙げられる。

【0261】共乳化分散により、油性染料及び疎水性高沸点有機溶媒を含有する着色微粒子を水性媒体に分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより

画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには、前記着色微粒子分散物における着色微粒子の平均粒子径を小さくするのが好ましい。具体的には、着色微粒子の体積平均粒子径は100nm以下であるのが好ましく、1nm以上80nm以下であるのがより好ましい。また、前記着色微粒子に粗大粒子があると、印刷性能を低下させることができる。例えば、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる場合、また詰まらないうまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じる場合がある等、印刷性能に悪影響を与える場合がある。従って、粗大粒子の存在割合は低い方が好ましく、インクを調整した場合に、インク1μリットル中に5μm以上の粒子が10個以下、1μm以上の粒子を1000個以下とするのが好ましい。これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等が利用できる。これらの分離手段は乳化解散直後に行ってもよいし、乳化解散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前に行ってもよい。着色微粒子の平均粒子径を小さくし、かつ粗大粒子を少なくするのには、機械的な乳化解散装置を用いるのが有効である。

【0262】本発明の着色微粒子分散物において、前記疎水性高沸点有機溶媒の含有量は特に制限はないが、記録紙へのインクの良好な染込み性の観点から、着色微粒子における疎水性高沸点有機溶媒の含有量が25質量%以上であることが好ましい。また、油性染料の良好な溶解性を保持するという観点から、油性染料に対して、疎水性高沸点有機溶媒は30質量%以上使用するのが好ましい。一方、前記疎水性高沸点有機溶媒の使用量が多すぎると、油相の割合が多すぎることにより、安定で微細な分散が困難になる傾向がある。この観点から、前記疎水性高沸点有機溶媒の使用量は、油性染料に対して50〜1500質量%が好ましく、100〜1000質量%がより好ましい。

【0263】一水不溶性ポリマーの共乳化分散一

本発明の着色微粒子分散物においては、共乳化分散時に前記油性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒以外に、ポリマーを添加することにより、油性染料、疎水性高沸点有機溶媒及びポリマーを含有する着色微粒子分散物としてもよい。前記ポリマーとしては、非イオン性ポリマーであっても、イオン性基を有するポリマーであってもよい。前記イオン性基としては、三級アミノ基などのカチオン性の基、及びカルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の基が含まれる。前記イオン性基含有ポリマーとしては、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー(ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート)などが挙げられる。これらの非イオン性ポリマー、イオン性基含有ポリマーと、油性染料及び疎水性高沸点有機溶媒とを共乳化分散する方法や、前記ポリマーの具体例については、特開2000-

203856号、同2000-203857号の各明細書に詳細に記載されている。但し、ポリマーの共乳化分散は、ポリマーの添加量が多すぎると微粒子分散を達成するための分散時間が長時間化する傾向にある。従って、着色微粒子分散物の安定性において著しい改良効果を得るためには、本発明のように、予め水不溶性ポリマー微粒子を作製し、実質的にポリマーを含まない着色微粒子分散物に添加する方法が工程的に有利である。

【0264】一有機溶剤

前記着色微粒子分散物の製造において、前記疎水性高沸点有機溶媒以外に用いられる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料の溶解性に基いて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。前記有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記油性染料や前記ポリマーの溶解性によっても、水との混合溶媒であってもよい。

【0265】前記有機溶剤の使用量としては、本発明における効果を害しない範囲であれば特に制限はないが、前記油性染料100質量部に対し、2000質量部以下が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、2000質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須かつ煩雑となり、かつ配合上の余裕がなくなる傾向がある。

【0266】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧ないし減圧条件で10℃～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃あるいは、減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

【0267】本発明の着色微粒子分散物において、前記着色微粒子は、1～4.5質量%含有されるのが好ましく、2～3.0質量%含有されるのがより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。

【0268】＜水不溶性のイオン性基含有ポリマー＞本発明のインクジェット記録用インクは、前記着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなる。その際、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを

乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物の表面に添加する方法が好ましい。この方法により得ることのできる着色微粒子分散物は、その表面が水不溶性のイオン性基含有ポリマーにより被覆されている。

【0269】ここでは、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーについて説明する。本発明において、水不溶性のイオン性基含有ポリマーとは、イオン性の基を有するポリマーである。前記イオン性の基としては、三級アミノ基、四級アンモニウム基等のカチオン性の基、カルボン酸、スルホン酸等のアニオン性の基が含まれる。前記イオン性基含有ポリマーとしては、例えばビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）が挙げられる。前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーとしては、水分散性、即ち、自己乳化性を有するポリマーが好ましい。

【0270】イオン性基含有ビニルポリマーが有するイオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)$ 、スルフィン酸基、又はこれらの塩（例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニウム、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩等）のようなアニオン性の基が挙げられる。また、一級、二級、三級アミン、又はこれらの塩（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸の塩や、塩酸、硫酸等の無機酸の塩）、四級アンモニウム塩のような、カチオン性の基が挙げられる。これらの中でも、アニオン性の基がより好ましく、カルボキシル基がさらに好ましい。

【0271】前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）等が挙げられる。

【0272】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸など）、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸など）、アクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）、メタクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-メタクリ

ルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など）等が挙げられる。

【0273】前記リン酸モノマーとしては、例えば、リン酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、リン酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル等が挙げられる。

【0274】これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルカンスルホン酸、メタクリルアミドアルカンスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。

【0275】前記カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアクリレートなどの3級アミノ基を有するモノマーや、N-2-アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルベンジル-N, N, N-トリエチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム基を有するモノマーが挙げられる。

【0276】また、前記イオン性基含有モノマーは、イオン性基を有しないモノマーと共重合させてもよく、前記イオン性基を有しないモノマーとしては、以下のものを挙げることができる。即ち、アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブromoエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-（2-メトキシエトキシ）エチルアクリレート、グリシジルアクリレート、1-プロモ-2-メトキシエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0277】メタクリル酸エステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレンジクロールモノメタクリレート、ジプロピレンジクロールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-（2-メトキシエトキシ）エチルメタクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート、ジブチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0278】ビニルエステル類、具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等が挙げられる。

【0279】アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、tert-オクチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、β-シアノエチルアクリルアミド、N-（2-アセトアセトキシエチル）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0280】メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、n-ブチルメタクリルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、β-シアノエチルメタクリルアミド、N-（2-アセトア

セトキシエチル)メタクリルアミド等が挙げられる。

【0281】オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジェン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等、スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル等が挙げられる。

【0282】ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0283】その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、メチレンマロントリル、ビニリデン等が挙げられる。

【0284】また、前記イオン性基含有ポリマーを、以下に挙げるような非イオン性分散性基を含有するモノマーと共重合させることも好ましく、前記非イオン性分散性基を含有するモノマーの例としては、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマー等が挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰返し数としては、8〜50が好ましく、10〜30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1〜20が好ましく、1〜12がより好ましい。

【0285】次に、前記イオン性基含有縮合系ポリマーについて説明する。前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリウレタンとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とを種々組み合わせ、重付加反応により合成されたポリウレタンが挙げられる。前記ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ペンタン

ジオール、2, 4-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 2-オクタジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール(平均分子量=200, 300, 400, 600, 1000, 1500, 4000)、ポリプロピレングリコール(平均分子量=200, 400, 1000)、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン等を挙げることができる。

【0286】前記ジイソシアネート化合物の具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジレンジイソシアネート、2, 4-トルレンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)等を挙げることができる。

【0287】イオン性基含有ポリウレタンは、例えば、ポリウレタンの合成時に、イオン性基を含有するジオールを使用することによって得られる。その場合は、イオン性基は、ポリマー主鎖からの置換基としてポリウレタンに導入される。イオン性基、特にアニオン性の基を有するジオールとしては、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2, 5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキサ酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシペンタン酸、3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩を挙げることができるが、これらに何ら限定されるものではない。

【0288】イオン性基含有ポリウレタンが含有するイオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、-OPO(OH)₂、スルフィウム基、又はこれらの塩(例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニウム、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタ

ノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩)のようなアニオン性の基、あるいは一級、二級、三級アミン、四級アンモニウム塩のような、カチオン性の基が挙げられ、中でもアニオン性の基がより好ましく、カルボキシル基がさらに好ましい。

【0289】前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリエステルとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ジカルボン酸化合物とを種々組み合わせて、縮合反応によって合成されたポリエステルが挙げられる。前記ジカルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 α 、 α -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ(エチレンテレフタレート)ジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、 ω -ポリ(エチレンオキシド)ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸等を挙げることができる。これらの化合物は、ジオール化合物と重縮合反応を行う際に、ジカルボン酸のアルキルエステル(例えば、ジメチルエステル等)や、ジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

【0290】イオン性基含有ポリエステルは、カルボン酸以外に、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、-OP(O)(OH) $_2$ 、スルフィン酸基、又はこれらの塩(例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニウム、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩)のようなアニオン性の基、三級アミン又はこれらの塩(例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸の塩や塩酸、硫酸等の無機酸の塩)、四級アンモニウム塩のごとき、カチオン性の基などのイオン性基を有するジカルボン酸化合物を用いて合成することにより得られる。イオン性基含有ポリエステルが有するカルボン酸以外のイオン性基としては、アニオン性の基がより好ましく、スルホン酸基がさらに好ましい。

【0291】前記スルホン酸基を有するジカルボン酸、ジオール原料の具体例としては、スルホフタル酸類(3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸)、スルホコハク酸、スルホナフタレンジカルボン酸類(4-スルホ-1,8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1,5-ナフタレンジカルボン酸等)、3,5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩を好適に挙げること

ができる。

【0292】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて記載したジオール類と同じ群から選ばれた化合物を用いることができる。前記ポリエステルの代表的な合成法は、前記ジオール化合物と前記ジカルボン酸もしくはその誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸(例えば、12-ヒドロキシステアリン酸等)のようなヒドロキシカルボン酸を縮合して得ることもできるし、環状エーテルとラクトン類の開環重合法(講座重縮合反応論6開環重合(1)三枝武夫著(化学同人、1971年)に詳しい)等の方法で得られるポリエステルも、本発明に好適に用いることができる。

【0293】前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリアミドとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物とジカルボン酸化合物とを種々組み合わせ、重縮合により合成されたポリアミド、アミノカルボン酸化合物の重縮合によって合成されたポリアミド、及びラクタム類の開環重合等によって合成されたポリアミドが挙げられる。

【0294】前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、 α -フェニレンジアミン、 m -フェニレンジアミン、 p -フェニレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン等を挙げることができ、アミノカルボン酸としてはグリシン、アラニン、フェニルアラニン、 ω -アミノヘキサ酸、 ω -アミノデカン酸、 ω -アミノウンデカン酸、アントラニル酸が挙げられる。また、開環重合に用い得る単量体としては ϵ -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン等を挙げることができる。前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と同様の化合物を用いることができる。

【0295】前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリウレアとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物と、ジイソシアネート化合物とを種々組み合わせ、重付加反応により合成されたポリウレアが挙げられる。また、ジアミン化合物と尿素の脱アンモニウム反応によって合成されたポリウレアが挙げられる。前記ジアミン化合物は、前記ポリアミドにおいて例示したジアミン類と同様の化合物を用いることができる。前記ジイソシアネート化合物は、前記ポリウレタンにおいて例示したジイソシアネート類と同様の化合物を用いることができる。

【0296】前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリカーボネートとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ホスゲンもしくは炭酸エステル誘導体(例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステ

ル)とを反応させて合成されたポリカーボネートが挙げられる。前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて例示したジオール類と同様の化合物を用いることができる。

【0297】前記イオン性基は、種々の方法で前記各ポリマーに導入することができる。例えば、ポリウレタンを使用する場合、ポリウレタンの合成時に、イオン性基を含有するジオールを使用して、ポリマー主鎖からの置換基として導入することができる。また、ポリエステルを使用する場合、ポリマーの末端にジカルボン酸の未反応末端として残存させることによって導入することもできる。さらに、前記各ポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対し、酸無水物(例えば無水マレイン酸)等の反応によって、イオン性基を導入することもできる。

【0298】前記イオン性基含有ポリマーは、ビニルポリマー、縮合ポリマーともに、必要な構成原料を各々1種用いてもよいし、種々の目的(例えば、ポリマーのガラス転移温度(T_g)の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性等)に応じて、各々2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

【0299】また、前記イオン性基含有ポリマーの中でも、前記イオン性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが好ましく、前記イオン性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

【0300】前記イオン性基含有ポリマーにおけるイオン性基の含有量としては、0.1~3.0mmol/gが好ましく、0.2~2.0mmol/gがより好ましい。なお、前記イオン性基の含有量が、少なすぎても多すぎても、イオン性基含有ポリマーの自己乳化性が小さく、油溶性染料の着色微粒子分散物の安定化効果が小さくなる傾向がある。

【0301】なお、前記イオン性基として、前記アニオン性の基としては、さらに、アルカリ金属(例えばナトリウム、カリウム等)又はアンモニウムイオンの塩等であってもよく、前記カチオン性の基である3級アミンでは、さらに、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸の塩や、塩酸、硫酸等の無機酸の塩であってもよい。

【0302】前記イオン性基含有ポリマーの中でも、優れた分散安定性付与、イオン性基導入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステルがより好ましく、ビニルポリマーがさらに好ましい。

【0303】前記イオン性基含有ビニルポリマーの例示化合物(P-1)~(P-54))を以下に例挙する。括弧内の比は質量比を意味する。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

【0304】P-1) tert-ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体

(60:30:10)

P-2) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(95:5)

P-3) メチルメタクリレート-イソブチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)

P-4) sec-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)

P-5) エチルアクリレート-アクリル酸(95:5)

10 P-6) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)

P-7) n-ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)

【0305】P-8) イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)

P-9) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体(75:20:5)

20 P-10) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(47.5:47.5:5)

P-11) 2-エチルヘキシルメタクリレート-メチルアクリレート-アクリル酸共重合体(40:55:5)

P-12) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(35:50:15)

30 P-13) シクロヘキシルメタクリレート-アリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(70:20:10)

P-14) イソプロピルメタクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80:15:5)

P-15) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体(82:15:3)

P-16) メチルメタクリレート-2-エチルヘキシルアクリレート-アクリル酸共重合体(47.5:47.5:5)

40 P-17) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレノキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(70:25:5)

P-18) イソブチルメタクリレート-ジプロピレングリコールモノメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:10:5)

P-19) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレノキシ鎖繰り返し数9)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(85:10:5)

121

122

【0306】P-20) イソブチルアクリレート-メトキシステレン-アクリル酸共重合体(75:15:10)

P-21) *tert*-ブチルアクリレート-メタクリル酸共重合体(88:12)

P-22) ヘキシルアクリレート-スチレン-メタクリル酸共重合体(80:10:10)

P-23) 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(35:60:5)

P-24) エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(95:5)

P-25) エチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-26) *n*-ブチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(95:5)

P-27) ビニルアセテート-メタクリル酸共重合体(85:15)

P-28) *n*-ブチルメタクリレート-アクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:15:5)

P-29) *tert*-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(20:65:15)

P-30) *n*-ブチルメタクリレート-ブトキシメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-31) *n*-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート-メタクリル酸共重合体(50:40:10)

P-32) イソブチルメタクリレート-ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:15:5)

P-33) *n*-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

【0307】P-34) *n*-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-35) イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15)

P-36) エチルメタクリレート-2-カルボキシエチルメタクリレート共重合体(90:10)

P-37) *n*-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-38) エチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-39) *n*-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(60:35:5)

P-40) *n*-ブチルアクリレート-1H, 1H,

2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-41) *n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

【0308】P-42) イソブチルアクリレート-*n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)

P-43) *n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-44) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-45) エチルアクリレート-*tert*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:35:5)

P-46) *tert*-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)

P-47) *tert*-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(70:27:3)

P-48) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(65:30:5)

P-49) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(88:12)

【0309】P-50) *n*-ブチルメタクリレート-2-メチルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-51) *n*-ブチルアクリレート-*tert*-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-52) エチルアクリレート-*tert*-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-53) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-54) *n*-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(88:12)

【0310】また、前記イオン性基含有ポリマーのうち、縮合系ポリマーの例示化合物(P-55)~P-74)を以下に列挙するが、本発明は、これらに何ら限

定されるものではない。各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表す。また、ポリエステル、ポリアミド等、縮合反応により生成するものについては、原料の如何に関わらず、構成成分はすべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧内の比は、各成分のモル百分率比を意味する。

【0311】P-55) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/20/10)

P-56) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/ポリエチレングリコール(Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/10/20)

P-57) 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン/ポリプロピレングリコール(Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/5/10/15)

P-58) 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/ポリブチレノキシド(Mw=500)(35/15/25/25)

P-59) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/20/10)

P-60) トルエンジイソシアネート/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/ポリエチレングリコール(Mw=1000)/シクロヘキサジメタノール(50/10/10/30)

P-61) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)

P-62) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/20/15/10/5)

【0312】P-63) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)

P-64) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/1, 4-ブ

ンジオール/エチレングリコール(22/22/6/25/15/10)

P-65) イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/エチレングリコール(40/10/40/10)

P-66) シクロヘキサジカルボン酸/イソフタル酸/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸/シクロヘキサジメタノール/エチレングリコール(30/20/5/25/20)

【0313】P-67) 11-アミノウンデカン酸(100)

P-68) 12-アミノドデカン酸(100)

P-69) ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物

P-70) 11-アミノウンデカン酸/7-アミノヘプタン酸(50/50)

P-71) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)

P-72) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサジカルボン酸(50/20/30)

【0314】P-73) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/40/10)

P-74) 11-アミノウンデカン酸/ヘキサメチレンジアミン/尿素(33/33/33)

【0315】前記イオン性基含有縮合系ポリマーの合成に関しては、「高分子実験学(第5巻)重縮合と重付加(神原周編集、共立出版(株)発行(1980))」、「ポリエステル樹脂ハンドブック(滝山栄一郎著、日刊工業新聞社発行(1988))」、「ポリウレタン樹脂ハンドブック(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行(1987))」、「高分子合成の実験法(大津隆行・木下雅悦 共著、化学同人発行(1972))」、「特公昭33-1141号、同37-7641号、同39-5989号、同40-27349号、同42-5118号、同42-24194号、同45-10957号、同48-25435号、同49-36942号、同52-81344号、特開昭56-88454号、特開平6-340835号等の各公報に記載されている方法を用いることができる。

【0316】また、前記イオン性基含有ポリマーの分子量(Mw)範囲は、通常1000~200000であり、2000~50000が好ましい。分子量が1000未満であると、着色微粒子分散物の安定化効果を得るのが難しくなる傾向にある。また、分子量が200000を超えると、水系ポリマー微粒子分散物にし難くなるなど、着色微粒子分散物の添加が困難となる傾向がある。

【0317】(インクジェット記録用インクの製造方法)

＜水不溶性のイオン性基含有ポリマーの着色微粒子分散物への添加＞本発明のインクジェット記録用インクは、前記着色微粒子分散物に、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加して製造される。本発明において、水不溶性のイオン性基含有ポリマーの着色微粒子分散物に対する添加の方法には特に制約はなく、粉体に添加してもよいし、前記で述べたような有機溶媒の溶液として添加してもよいし、水分散物としてもよい。この中でも、着色微粒子分散物の安定化効果の点で、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、該微粒子分散物と着色微粒子分散物とを混合するのが特に好ましい。即ち、本発明のインクジェット記録用インクの製造方法としては、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油性染料を少なくとも含有する着色微粒子を水性媒体に分散して着色微粒子分散物を得る工程と、水不溶性のイオン性基含有ポリマーと着色微粒子分散物とを混合する工程とを含むのが好ましく、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーと着色微粒子分散物とを混合する工程において、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散してなる微粒子分散物と、着色微粒子分散物とを混合するのが特に好ましい。

【0318】前記乳化分散法としては、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒溶液を添加することのいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ、微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0319】前記乳化分散法において用いられる乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましい。前記高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴリンホモジナイザー（A. P. V. G. A. ULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等が挙げられる。

【0320】また、近年になってUS-5720511号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）が挙げられる。

【0321】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上（500bar以上）が好ましく、60MPa以上（600bar以上）がより好ましく、180MPa以上（1800bar以上）がさらに好ましい。本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモ

ジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。

【0322】前記乳化分散の際、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーに加えて低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。低沸点有機溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0323】前記乳化分散の際、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキsproピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）、また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤、さらに特開昭59-157、636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（1989年）に記載のもの等が好適に挙げられる。

【0324】乳化分散により得られる、水不溶性のイオン性基含有ポリマーの粒子径は、特に制約はないが、平均粒子径としては小さいのが好ましく、具体的には、体積平均粒子径が300nm以下が好ましく、1nm～150nmがより好ましい。

【0325】水不溶性のイオン性基含有ポリマーの添加量としては特に制限はないが、インクジェット記録用インク中に、0.1～30質量%含有されるのが好ましく、1～20質量%含有されるのが特に好ましい。前記含有量は、着色微粒子分散物やその他の成分の種類や量等によって、適宜調整して用いることができる。

【0326】＜その他の成分＞本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物に水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなる。前記インクジェット記録用インクは、油性染料（該油性染料には、一般式（I）、一般式（M-1）又は一般式（C-1）で表される化合物、あるいはこれら一般式から誘導される染料を含む）を、好ましくは0.1～20

質量%含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

【0327】前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有され、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0328】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0329】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホラン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インクジェット記録用インク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0330】前記浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。

【0331】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサントリオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インクジェット記録用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0332】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-

782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特開昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクローチャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキソゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0333】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクローチャーNo. 17643の第VIIの1～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0334】前記防霉剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジントイオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0335】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。なお、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力としては、25～70mN/mが好ましく、25～60mN/mがより好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0336】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等が必要に応じて使用することができる。

【0337】前記pH調整剤は、着色微粒子分散液のpH調節及び分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH4.5～10.0となるように添加する

のが好ましく、 $\text{pH} 6 \sim 10$ 、0となるよう添加するのがより好ましい。前記 pH 調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が好ましく、酸性のものとして有機酸、無機酸等が好ましい。前記塩基性の pH 調整剤において、前記有機塩基の中でも、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、 N -メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等がより好ましく、前記無機アルカリの中でも、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、アンモニア等がより好ましい。前記アルカリ金属の水酸化物の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどが特に好ましく、前記炭酸塩の中でも、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが特に好ましい。また、前記酸性性の pH 調整剤において、前記有機酸の中でも、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などがより好ましく、前記無機酸の中でも、塩酸、硫酸、リン酸などがより好ましい。

【0338】(インクジェット記録方法)本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0339】<受像材料>前記受像材料としては特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0340】また、本発明においては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0341】前記記録紙及び記録フィルムは、支持体とインク受容層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0342】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの

外、合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0343】前記支持体の厚みとしては、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度であり、坪量は $10 \sim 250 \text{g}/\text{m}^2$ が望ましい。

【0344】前記支持体には、前記インク受容層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0345】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等)でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。前記ポリオレフィン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等)又は色味付け染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム等)を添加することがより好ましい。

【0346】前記インク受容層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含まれる。

【0347】前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0348】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサライド、ポリアルキレンオキサライド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、

前記顔料に対する付着性、及びインク受容層の耐剥離性の点で好ましい。

【0349】前記媒染剤としては、不動態化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同248564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0350】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエポキシロイドリン、ポリエチレンジイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアルリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエポキシロイドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

【0351】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0352】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。前記界面活性剤の代わりに有機フルオリ化合物を用いてもよい。前記有機フルオリ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオリ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。前記有機フルオリ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0353】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マッド剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0354】前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

【0355】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0356】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレン/タジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0357】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0358】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができ、また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0359】本発明のインクジェット記録方法において、用いる受像材料に制限はないが、支持体上にインク受容層を積層してなり、かつ前記インク受容層が白色顔料を含有する被記録材を用いると、形成画像が高画質となるので好ましい。また、従来の多くの分散インクでは、白色顔料等の多孔質無機顔料を含むインク受容層を有してなる被記録材を用いる場合に、該被記録材への染込み性が悪く、形成画像を手で擦ると表面から染料が剥離するという問題があった。しかし、本発明のインク

は、染込みに優れているので、かかる問題は解決された。従って、前記被記録材を用いると、高画質化でかつ高強度の画像を形成できる。

【0360】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用してインクを吐出させるバブルジェット（登録商標）方式等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0361】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0362】（実施例1）

<水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物の作製>

水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物の作製

| ポリマー微粒子分散物 | イオン性基含有ポリマー | 固形分（%） | 粒子径（nm） |
|------------|-------------|--------|---------|
| PD-1 | P-10 | 18.0 | 28 |
| PD-2 | P-16 | 17.7 | 19 |
| PD-3 | P-44 | 19.3 | 11 |
| PD-4 | P-36 | 21.3 | 14 |
| PD-5 | P-24 | 17.1 | 18 |
| PD-6 | P-26 | 19.4 | 15 |
| PD-7 | P-2 | 10.5 | 16 |
| PD-8 | P-55 | 16.5 | 33 |
| PD-9 | P-63 | 17.8 | 24 |

【0365】<比較用インクジェット記録用インク101の作製>油溶性染料（M-6）2.5g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.6g、疎水性高沸点有機溶媒（S-2）1.8g及び疎水性高沸点有機溶媒（S-11）3.2gを、酢酸エチル75ml中に75℃で溶解させた。この溶液中に75℃に加熱した脱イオン水75mlを入れ、ホモジナイザーにて10000回転/分の回転数の乳化を、乳化時間4分及び停止時間1分のサイクルで、計6回行った。次に、得られた乳化物を窒素フロー下、酢酸エチルの臭気が無くなるまで濃縮し、濾過して着色微粒子分散物を得た。さらに、得られた着色微粒子分散物にジエチレングリコール、グリセリン及び脱イオン水を添加し、最終液として100mlあたり、油溶性染料濃度2質量%、ジエチレングリコール濃度5質量%、グリセリン濃度5質量%からなる、インクジェット用のマゼンタインク（比較用インクジェット記録用インク101）を作製した。得られたインクジェット記録用インクにおける着色微粒子の体積平均粒子径

*ーイオン性基含有ポリマー微粒子分散物PD-1の作製

攪拌装置及び還流冷却管を装着した200ml三口フラスコに、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマー（P-10）3.0gとイソプロピルアルコール17gを入れて溶液としたのち、炭酸水素ナトリウム0.17gと蒸留水1gとを添加して、攪拌下80℃に加熱した。この混合液に、攪拌下、蒸留水50mlを1ml/minの速度で滴下した。滴下終了後、得られたイオン性基含有ポリマー微粒子分散物を減圧下40℃で濃縮し、孔径25メッシュの濾布で濾過して、固形分18.0%のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物（PD-1）を得た。該イオン性基含有ポリマー微粒子分散物の粒子径は、28.2nmであった。

【0363】ーイオン性基含有ポリマー微粒子分散物（PD-2）～（PD-9）の作製

上記PD-1の作製方法において、イオン性基含有ポリマーの種類を表12のように変更した以外は、同様の方法で、イオン性基含有ポリマー微粒子分散物（PD-2）～（PD-9）を作製した。

【0364】

【表12】

をマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定したところ、83nmであった。

【0366】<インクジェット記録用インク102～110の作製>前記比較用インクジェット記録用インク101の作製過程において、濃縮を完了した着色微粒子分散物に対して、表13に示した本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物を添加した以外は、前記インクジェット記録用インク101の作製過程と同じ工程で、最終液としての濃度が、100mlあたり油溶性染料2質量%、イオン性基含有ポリマー微粒子分散物2質量%、ジエチレングリコール5質量%、グリセリン5質量%からなる、インクジェット用のマゼンタインク（インクジェット記録用インク102～110）を作製した。

【0367】<比較用インクジェット記録用インク111の作製>前記比較用インクジェット記録用インク101の作製過程において、油溶性染料（M-6）2.5g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.6g、疎

水性高沸点有機溶媒(S-2) 1.8g、疎水性高沸点有機溶媒(S-11) 3.2g、及び水不溶性のイオン性基含有ポリマー(P-10) 2.5gを、酢酸エチル75ml中に75℃で溶解させた以外は、前記インクジェット記録用インク101の作製過程と同じ工程で、最終液としての濃度が、100mlあたり油性染料2質量%、イオン性基含有ポリマー微粒子分散物2質量%、ジェチレングリコール5質量%、グリセリン5質量%から*

インクジェット記録用インクの作製及び粒子径の経時変化

| インクジェット用インク | イオン性基含有ポリマー微粒子分散物 | 体積平均粒子径 (nm) | |
|-------------|-------------------|--------------|-------|
| | | 経時0日 | 経時10日 |
| 101 | — | 83 | 95 |
| 102 | PD-1 | 79 | 81 |
| 103 | PD-2 | 79 | 74 |
| 104 | PD-3 | 78 | 84 |
| 105 | PD-4 | 79 | 79 |
| 106 | PD-5 | 85 | 79 |
| 107 | PD-6 | 71 | 74 |
| 108 | PD-7 | 81 | 80 |
| 109 | PD-8 | 82 | 83 |
| 110 | PD-9 | 83 | 83 |
| 111 | — | 110 | 112 |

【0369】＜インクジェット記録用インク101～111の経時安定性＞作製したインクジェット記録用インク101～111を80℃にて10日間経時後、着色微粒子の体積平均粒子径を測定した。結果を表13に示す。表13の結果から、本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加することにより、インクジェット記録用インクの経時安定性が著しく改良されていることが明らかとなった。また、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを同じ処方で添加した場合でも、本発明のように、水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物と、実質的にポリマーを含まない着色微粒子分散物とを混合した場合の方が、共乳化分散した場合と比較して体積平均粒子径が小さくなっていることから、分散進行性の点でより有利なことが明らかとなった。

【0370】（実施例2）

＜比較用インクセット201の作製＞油性染料(M-6) 8g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム5gを、疎水性高沸点有機溶媒(S-2) 6g、疎水性高沸点有機溶媒(S-11) 10g、紫外線吸収剤UV1～UV5(質量比=1:2:2:3:1の混合物) 5.0g及び酢酸エチル50ml中で、70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物を、マイクロ

*らなる、インクジェット用のマゼンタインク（比較用インクジェット記録用インク111）を作製した。得られたインクジェット記録用インクにおける着色微粒子の体積平均粒子径をマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定したところ、110nmであった。

【0368】

【表13】

フルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)にて60MPa(600bar)の圧力で、5回通過させることで微粒子化を行った。さらに、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行い、着色微粒子分散物を得た。

【0371】得られた着色微粒子分散物に、ジェチレングリコール160g、グリセリン64g、SURFYNOL465(Air Products & Chemicals社) 7g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を加え、KOH 10mol/lにてpH=9に調整することにより、インクジェット用のライトマゼンタインクを作製した。下記表14に、得られたライトマゼンタインクの材料の組成を示した。得られたインクジェット記録用インクについて、着色微粒子の体積平均粒子径をマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定したところ、47nmであった。

【0372】さらに、使用する油性染料及び疎水性高沸点有機溶媒の種類を変更し、表14に示す比較用インクセット201のマゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク及びブラックインクを作製した。

【0373】

【表14】

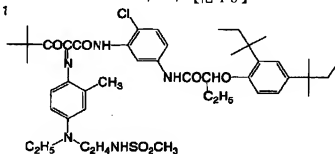
比較用インクセット201

| | ライト マゼンタ | マゼンタ | ライトシ アン | シアン | イエロー | ブラック |
|---|--------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|---|
| 染料 (g/l) | M-6 5.00 | M-6 20.0 | C-1 9.3 | C-1 37.2 | Y-1 27.2 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6 |
| 高沸点有機溶媒 (g/l) | S-1 3.8 S-2 6.3 | 15.0 25.0 | 7.0 11.8 | 27.9 47.0 | 20.4 34.0 | 31.7 53.3 |
| 紫外線吸収剤 (g/l) (UV- 1/2/3/4/5=1.2:2: 3:1混合物) | 3.13 | 12.5 | 5.8 | 23.3 | 17.0 | 26.4 |
| ジオクチルスルホ コハク酸ナトリウ ム (g/l) | 3.13 | 12.5 | 5.8 | 23.3 | 17.0 | 26.4 |
| ジエチングリコール (g/l) | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 尿素 (g/l) | 46.0 | 46.0 | 46.0 | 46.0 | 46.0 | 46.0 |
| グリセリン (g/l) | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| サーフ/HR465 (g/l) | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| トリエタノールアミン (g/l) | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| ベンゾトリアzol (g/l) | 0.075 | 0.075 | 0.075 | 0.075 | 0.075 | 0.075 |
| Proxel XL2 (g/l) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 脱イオン水を加え1リッターとする。 | | | | | | |
| 体積平均粒子径 (nm) | 47 | 53 | 56 | 57 | 49 | 64 |

【0374】

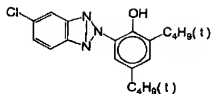
Y-1

* * 【化49】

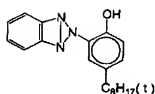


【0375】

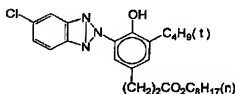
【化50】

139
UV 1

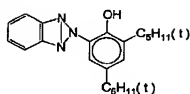
UV 2



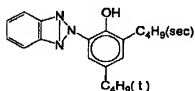
UV 3



UV 4



UV 5



(1), (2), (3), (4), (5) の

1 : 2 : 2 : 3 : 1 の混合物 (質量比)

【0376】＜インクセット 202～206 の作製＞前記比較用インクセット 201 の作製過程において、脱イオン水を加えた後に表 15 に示す本発明の水不溶性イオン性基含有ポリマー微粒子分散物を加えた以外は、インクセット 201 と同様の工程で、本発明のインクセット 202～206 を作製した（なお、添加する脱イオン水と本発明の水不溶性イオン性基含有ポリマー分散物の総液量は一定とした。また、表 15 及び 16 に示したイオン性基含有ポリマー微粒子分散物の質量は、インク 1 リットル中のポリマー固形分を表す。）。

【0377】＜インクセット 207～215 の作製＞次に、前記比較用インクセット 201 の油性染料又は高沸点有機溶媒の種類ならびに量を表 15 及び 16 に示す

ように変えた以外は、前記比較用インクセット 201 と同様にして、比較用インクセット 207 及び 211 を作製した。さらに、比較用インクセット 207 及び 211 について、前記インクセット 202～206 と同様の方法で、表 15 及び 16 に示した本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物を添加し、比較用インクセット 207 に対応する本発明のインクセット 208～210、比較用インクセット 211 に対応する本発明のインクセット 212～214 をそれぞれ作製した。また、水溶性染料を用いた比較用インクセットとして表 16 に示したインクセット 215 を作製した。

【0378】

【表 15】

インクセット 201 ~ 207

| イン キ セ ット | ライ マ ゼ ン ダ | マ ゼ ン ダ | ライ ト ブ ル ー | ブ ル ー | イエ ロ ー | ブ ラ ッ ク | 備 考 | |
|--------------------|---|---|---|---------------------------------------|---|---|---|-----|
| 201 | 染料 (g/l) 高熔点有機酸塩 S-1/S-11 体積粒子係 (ml) | M-6 5.0 1.8 4.3 25.0 | M-6 20.0 15.0 25.0 | C-1 8.3 7.0 11.8 | C-1 37.2 27.9 47.0 | Y-1 27.2 20.4 34.0 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6 31.7 53.3 66 | 比較例 |
| 201 | 染料 (g/l) 高熔点有機酸塩 S-1/S-11 体積粒子係 (ml) イソヘキサゲル T-微粒子分散物 (g/l) | M-6 5.0 1.8 4.3 25.0 PD-3 50 | M-6 20.0 15.0 25.0 | C-1 8.3 7.0 11.8 56 50 | C-1 37.2 27.9 47.0 57 25 | Y-1 27.2 20.4 34.0 49 25 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6 31.7 53.3 66 | 本発明 |
| 203 | 染料 (g/l) 高熔点有機酸塩 S-1/S-11 体積粒子係 (ml) イソヘキサゲル T-微粒子分散物 (g/l) | M-6 5.0 1.8 4.3 25.0 PD-3 50 | M-6 20.0 15.0 25.0 | C-1 8.3 7.0 11.8 56 50 | C-1 37.2 27.9 47.0 57 25 | Y-1 27.2 20.4 34.0 49 25 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6 31.7 53.3 66 | 本発明 |
| 204 | 染料 (g/l) 高熔点有機酸塩 S-10/S-15 体積粒子係 (ml) イソヘキサゲル T-微粒子分散物 (g/l) | M-6 5.0 1.5 2.5 48 PD 1 50 | M-6 20.0 30.0 10.0 51 25 | C-1 8.3 7.0 11.8 56 50 | C-1 37.2 27.2 46.4 56 25 | Y-1 27.2 20.4 34.0 49 15 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6 31.7 53.3 66 | 本発明 |
| 205 | 染料 (g/l) 高熔点有機酸塩 S-10/S-15 体積粒子係 (ml) イソヘキサゲル T-微粒子分散物 (g/l) | M-6 5.0 1.5 2.5 48 PD-8 50 | M-6 20.0 30.0 10.0 51 25 | C-1 8.3 7.0 11.8 56 50 | C-1 37.2 27.2 46.4 56 25 | Y-1 27.2 20.4 34.0 49 25 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6 31.7 53.3 66 | 本発明 |
| 206 | 染料 (g/l) 高熔点有機酸塩 S-2/S-11 体積粒子係 (ml) イソヘキサゲル T-微粒子分散物 (g/l) | M-6 5.0 1.8 4.3 25.0 PD-3 20 5BR 30 | M-6 20.0 15.0 25.0 | C-1 8.3 7.0 11.8 56 30 | C-1 37.2 27.9 47.0 57 15 | Y-1 27.2 20.4 34.0 49 15 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6 31.7 53.3 66 | 本発明 |
| 207 | 染料 (g/l) 高熔点有機酸塩 S-2/S-11 体積粒子係 (ml) | M-2 3.8 2.6 4.8 43 | M-2 14.4 10.5 18.5 | C-2 17.4 12.6 22.1 53 | C-2 69.6 50.5 88.7 56 | Y-2 26.5 19.2 33.7 47 | M-2 4.5 C-2 34.8 Y-2 13.3 29.6 69.6 61 | 比較例 |

注 1: S:B:R ~ スチレン/ブタジエン (8:7/6:3:質量比) のラテックス (乳化重合品)

【0379】

【表16】

インセット208~214

| インセット | 材料(g/l) | MM-2 | MM-3 | CC-2 | CC-3 | YY-2 | MM-3 6.5 | CC-3 34.8 | 備考 |
|-------|--|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------|-----|
| 208 | 高純点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm) (4/5)重合含有率 γ-環状分子分散物 | 3.6 2.6 4.6 43 50 | 14.4 10.5 18.5 48 25 | 17.4 12.8 22.1 53 50 | 68.8 50.5 84.7 59 25 | 26.5 19.2 33.7 47 25 | MM-3 6.5 YY-2 13.3 | CC-2 34.8 | 本発明 |
| 209 | 高純点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm) (4/5)重合含有率 γ-環状分子分散物 | 3.6 2.6 4.6 43 50 | 14.4 10.5 18.5 48 25 | 17.4 12.8 22.1 53 50 | 68.8 50.5 84.7 59 25 | 26.5 19.2 33.7 47 25 | MM-3 6.5 YY-2 13.3 | CC-2 34.8 | 本発明 |
| 210 | 高純点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm) (4/5)重合含有率 γ-環状分子分散物 | 3.6 2.6 4.6 43 50 | 14.4 10.5 18.5 48 25 | 17.4 12.8 22.1 53 50 | 68.8 50.5 84.7 59 25 | 26.5 19.2 33.7 47 25 | MM-3 6.5 YY-2 13.3 | CC-3 34.8 | 本発明 |
| 211 | 高純点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 (nm) (4/5)重合含有率 γ-環状分子分散物 | 3.6 2.6 4.6 43 50 | 14.4 10.5 18.5 48 25 | 17.4 12.8 22.1 53 50 | 68.8 50.5 84.7 59 25 | 26.5 19.2 33.7 47 25 | MM-3 6.5 YY-2 13.3 | CC-3 34.8 | 比較例 |
| 212 | 高純点有機溶媒 S-2/S-24 体積粒子径 (nm) (4/5)重合含有率 γ-環状分子分散物 | 3.6 2.9 4.3 42 30 | 14.4 11.5 17.3 45 15 | 17.4 12.8 20.9 50 30 | 68.8 55.7 83.5 58 10 | 26.5 21.2 31.8 47 15 | MM-3 6.5 YY-2 13.3 | CC-3 34.8 | 本発明 |
| 213 | 高純点有機溶媒 S-2/S-24 体積粒子径 (nm) (4/5)重合含有率 γ-環状分子分散物 | 3.6 2.9 4.3 42 30 | 14.4 11.5 17.3 45 15 | 17.4 12.8 20.9 50 30 | 68.8 55.7 83.5 58 10 | 26.5 21.2 31.8 47 15 | MM-3 6.5 YY-2 13.3 | CC-3 34.8 | 本発明 |
| 214 | 高純点有機溶媒 S-2/S-24 体積粒子径 (nm) (4/5)重合含有率 γ-環状分子分散物 | 3.6 2.9 4.3 42 80 | 14.4 11.5 17.3 45 40 | 17.4 12.8 20.9 50 80 | 68.8 55.7 83.5 58 40 | 26.5 21.2 31.8 47 40 | MM-3 6.5 YY-2 13.3 | CC-3 34.8 | 本発明 |

注1: SBR ~ スチレン/ブタジエン (37/63:質量比) のラテックス (乳化重合品)

【0380】

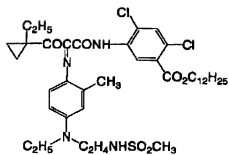
【化51】

(74)

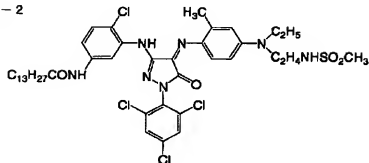
特開 2002-161225

145
YY-2

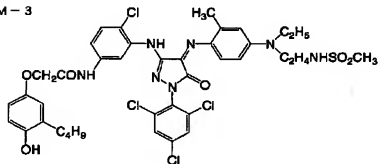
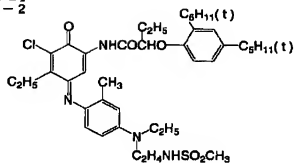
146



MM-2

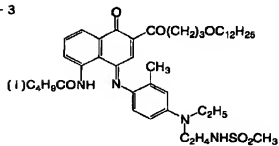


MM-3

【0381】
【化52】
CC-230 【0382】
【表17】

40

CC-3



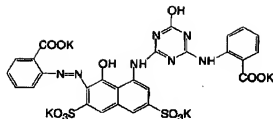
比較用インクセット215

| | ライトマゼンタ | マゼンタ | ライトシアン | シアン | イエロー | ブラック |
|-------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|--|
| 染料 (g/l) | A-1 7.0 | A-1 28.0 | A-2 8.75 | A-2 35.0 | A-3 14.7 A-4 14.0 | A-5 20.0 A-6 20.0 A-7 20.0 A-3 21.0 20 |
| ジエチレングリコール (g/l) | 150 | 110 | 130 | 200 | 160 | 230 |
| 尿素 (g/l) | 37 | 46 | — | — | — | — |
| グリセリン (g/l) | 130 | 130 | 150 | 180 | 150 | 120 |
| トリエチレングリコールモノエーテル (g/l) | 130 | 140 | 130 | 140 | 130 | — |
| ジエチレングリコールモノエーテル (g/l) | — | — | — | — | — | 80 |
| 2-ヒドロキシエチル (g/l) | — | — | — | — | — | — |
| サフイノール485 (g/l) | 10.5 | 11.5 | 11.1 | 9.8 | — | — |
| サフイノールTG (g/l) | — | — | — | — | 9.0 | 8.5 |
| トリエタノールアミン (g/l) | 6.9 | 7.4 | 6.8 | 6.7 | 0.8 | 17.9 |
| ベンゾトリアゾール (g/l) | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.06 |
| Proxel XL2 (g/l) | 3.5 | 2.5 | 1.8 | 2.0 | 2.5 | 1.8 |
| 脱イオン水を加え1リッターとする。 | | | | | | |

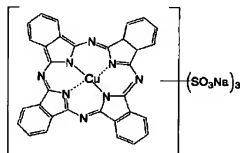
【0383】

【化53】

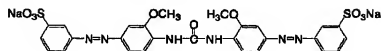
A-1



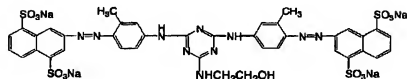
A-2



A-3



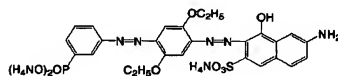
A-4



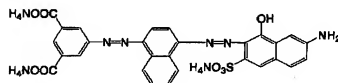
【0384】

* * 【化54】

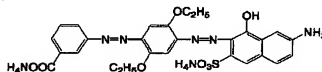
A-5



A-6



A-7



【0385】＜画像記録及び評価＞作製したインクセット201～215を、インクジェットプリンターPM670C（EPSON（株）製）のカートリッジに充填し、同機にてインクジェットペーパーフォト光沢紙EX

（富士写真フイルム（株）製）に画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0386】一印刷性能①-

カートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからの

インクの吐出を確認した後、A 4用紙20枚に画像を出し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。

B：印字の乱れのある出力が発生した。

C：印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【0387】—印刷性能②—

カートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

【0388】—乾燥性—

乾燥性は、印刷直後に指で触ったときの汚れを目視にて評価し、乾燥性が良好なものを○、良好でないものを×とした。

—細線の染み—

細線の染みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて染みの評価①を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線をさらに印字し、目視にて2色の接触による細線の染みの評価②も行った。*

インクセット201～215の評価結果

| インク セット | 印字性能 ① | 印字性能 ② | 乾燥性 | 細線の 染み① | 細線の 染み② | 耐水性 | 備考 |
|------------|-----------|-----------|-----|------------|------------|-----|-----|
| 201 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 202 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 203 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 204 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 205 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 206 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 207 | A | B | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 208 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 209 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 210 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 211 | A | B | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 212 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 213 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 214 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 215 | A | A | × | × | × | × | 比較例 |

【0391】

※ ※【表19】

インクセット201～215における色残存率

| インク セット | 色残存率(%) | | | | 備 考 |
|------------|---------|------|-----|------|-----|
| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック | |
| 201 | C | C | C | C | 比較例 |
| 202 | B | B | B | B | 本発明 |
| 203 | B | B | B | B | 本発明 |
| 204 | A | A | A | A | 本発明 |
| 205 | A | A | A | A | 本発明 |
| 206 | A | A | A | A | 本発明 |
| 207 | C | D | D | D | 比較例 |
| 208 | B | C | C | C | 本発明 |
| 209 | B | C | C | C | 本発明 |
| 210 | B | C | C | C | 本発明 |
| 211 | C | D | D | D | 比較例 |
| 212 | B | C | C | C | 本発明 |
| 213 | B | C | C | C | 本発明 |
| 214 | B | C | C | C | 本発明 |
| 215 | B | C | C | B | 比較例 |

【0392】（実施例3）実施例2で作製した同インクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON（株）製）のカートリッジに詰め、同機にて画像

* 【0389】—耐水性—

耐水性については、得られた画像を10秒間脱イオン水に浸漬した後、画像の染みを目視にて評価した。

—画像堅牢性—

画像堅牢性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作成し、暗熱保存性、即ち、以下に示す色残存率(%)を測定することにより評価を行った。80℃-10%RHの条件において、14日間試料を保存した場合の前後での濃度比率を、以下の方法で色残存率(%)として求めた。

・色残存率(%) = (80℃-10%RH 14日放置後の濃度) / 印字直後の濃度 × 100

評価は、色残存率が80～100%の場合をA、60～80%の場合をB、40～60%の場合をC、40%以下の場合をDとして、4段階の評価を行った。得られた結果を表18及び表19に示す。

【0390】

【表18】

インクセット201～215の評価結果

| インク セット | 印字性能 ① | 印字性能 ② | 乾燥性 | 細線の 染み① | 細線の 染み② | 耐水性 | 備考 |
|------------|-----------|-----------|-----|------------|------------|-----|-----|
| 201 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 202 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 203 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 204 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 205 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 206 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 207 | A | B | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 208 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 209 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 210 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 211 | A | B | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 212 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 213 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 214 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 215 | A | A | × | × | × | × | 比較例 |

※ ※【表19】

インクセット201～215における色残存率

| インク セット | 色残存率(%) | | | | 備 考 |
|------------|---------|------|-----|------|-----|
| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック | |
| 201 | C | C | C | C | 比較例 |
| 202 | B | B | B | B | 本発明 |
| 203 | B | B | B | B | 本発明 |
| 204 | A | A | A | A | 本発明 |
| 205 | A | A | A | A | 本発明 |
| 206 | A | A | A | A | 本発明 |
| 207 | C | D | D | D | 比較例 |
| 208 | B | C | C | C | 本発明 |
| 209 | B | C | C | C | 本発明 |
| 210 | B | C | C | C | 本発明 |
| 211 | C | D | D | D | 比較例 |
| 212 | B | C | C | C | 本発明 |
| 213 | B | C | C | C | 本発明 |
| 214 | B | C | C | C | 本発明 |
| 215 | B | C | C | B | 比較例 |

をインクジェットペーパーフォト光沢紙EX（富士写真フイルム（株）製）に出力し、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0393】実施例 1～3の結果から、本発明のインクジェット記録用インクは、経時安定性が著しく改良されていることが明らかとなった。また、本発明のインクジェット記録用インクを用いたインクセットは、印刷性能、乾燥性及び耐水性に優れ、細線を出力する際の性能も滲みがなく優れていた。また、画像堅牢性の改良効果が顕著であった。

【0394】（実施例 4）

*
比較用インクセット 301

| | ライトマゼンタ | マゼンタ | ライトシア | シア | イエロー | ブラック |
|-------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---|
| 染料 (g/l) | M-6 5.60 | M-6 20.0 | C-1 9.3 | C-1 37.2 | Y-1 27.2 | M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.5 |
| 高沸点有機溶媒 (g/l) | S-1 3.8 S-2 6.3 | 15.0 25.0 | 7.0 11.8 | 27.9 47.0 | 20.4 34.0 | 31.7 53.3 |
| ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (g/l) | 3.18 | 12.5 | 5.8 | 23.3 | 17.0 | 26.4 |
| ジエチレングリコール (g/l) | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 尿素 (g/l) | 46.0 | 46.0 | 46.0 | 46.0 | 46.0 | 46.0 |
| グリセリン (g/l) | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 9-フィナー-405 (w/l) | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| トリエチレングリコールベンジレート (g/l) | 7.5 0.075 | 7.5 0.075 | 7.5 0.075 | 7.5 0.075 | 7.5 0.075 | 7.5 0.075 |
| Proxel XL2 (g/l) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 脱イオン水を加え 1 リッターとする。 | | | | | | |
| 体積平均粒子径 (nm) | 42 | 48 | 51 | 50 | 43 | 58 |

【0396】＜インクセット 302 の作製＞さらに、前記比較用インクセット 301 で用いた染料の種類及び量を、表 21 に示すように変更した以外は、前記比較用インクセット 301 と同様にして、比較用インクセット 302 を作製した。

【0397】＜インクセット 303～305 の作製＞前記比較用インクセット 302 の作製過程において、脱イオン水を加えた後、表 12 に示した本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマー分散物を加えたこと以外は、前記比較用インクセット 302 と同様にして、表 21 に示す本発明のインクセット 303～305 を作製した（なお、添加する脱イオン水と本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマー分散物との総液量を一定とした。また、表 21 に示した水不溶性のイオン性基含有ポリマーの質量は、インク 1 リットル中のポリマー固形分を表

*＜インクセット 301 の作製＞実施例 2 の比較用インクセット 201 の作成過程において、紫外線吸収剤 UV1～UV5 を用いないこと以外は、実施例 2 と同様にして、下記表 20 に示すライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシア、シア、イエロー、ブラックの各比較用インクセット 301 を作製した。

【0395】

【表 20】

す。）。

【0398】＜インクセット 306～309 の作製＞次に、前記比較用インクセット 302 で用いた染料、高沸点有機溶媒の種類及び量を表 21 に示すように変えた以外は、前記比較用インクセット 302 と同様にして、比較用インクセット 306 を作製した。さらにこの比較用インクセット 306 において、前記インクセット 303～305 と同様の手法で、表 12 に示した本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマー分散物を添加し、比較用インクセット 306 に対応する本発明のインクセット 307～309 を作製した。なお、水溶性染料を用いた比較用のインクセットとしては前記表 17 のインクセット 215 をそのまま用いた。

【0399】

【表 21】

インクセット301~309

| 印字 条件 | 31177-1 | 7E-1 | 31177-2 | 7E-2 | 410-1 | 410-2 | 7E-3 | 備考 |
|----------|---|--|--|--|---|---|--|-----|
| 301 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-2/S-11 乾燥平均粒子径 (nm) | n=5 5-0 5-11 6.3 41 | n=6 20.0 15.0 25.0 48 | C-1 8.3 7.0 11.8 21 | C-1 37.2 27.9 47.0 50 | Y-1 37.2 26.4 34.0 43 | n=6 10.0 C-1 16.8 Y-1 13.6 21.7 23.3 58 | 比較例 |
| 302 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-2/S-11 乾燥平均粒子径 (nm) | n=17 5.0 5-2 3.8 5-11 6.3 40 | n=17 28.0 15.0 25.0 49 | C-114 10.5 7.0 11.8 45 | C-114 42.0 27.9 47.0 53 | Y-1 27.2 20.4 34.0 43 | n=17 10.0 C-114 21.0 Y-1 13.6 21.7 23.3 58 | 比較例 |
| 303 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-2/S-11 乾燥平均粒子径 (nm) (付) 色濃含有率 T-分級物 (g/l) | n=17 5.0 5-2 3.8 5-11 6.3 40 PD-3 50 | n=17 28.0 15.0 25.0 49 25 | C-114 10.5 7.0 11.8 45 25 | C-114 42.0 27.9 47.0 53 25 | Y-1 27.2 20.4 34.0 43 25 | n=17 10.0 C-114 21.0 Y-1 13.6 21.7 23.3 58 | 本発明 |
| 304 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-2/S-11 乾燥平均粒子径 (nm) (付) 色濃含有率 T-分級物 (g/l) | n=17 5.0 5-2 3.8 5-11 6.3 40 PD-5 50 | n=17 28.0 15.0 25.0 49 25 | C-114 10.5 7.0 11.8 45 25 | C-114 42.0 27.9 47.0 53 25 | Y-1 27.2 20.4 34.0 43 25 | n=17 10.0 C-114 21.0 Y-1 13.6 21.7 23.3 58 | 本発明 |
| 305 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-2/S-11 乾燥平均粒子径 (nm) (付) 色濃含有率 T-分級物 (g/l) | n=17 5.0 5-2 3.8 5-11 6.3 40 PD-8 50 | n=17 28.0 15.0 25.0 49 25 | C-114 10.5 7.0 11.8 45 25 | C-114 42.0 27.9 47.0 53 25 | Y-1 27.2 20.4 34.0 43 25 | n=17 10.0 C-114 21.0 Y-1 13.6 21.7 23.3 58 | 本発明 |
| 306 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-10/S-15 乾燥平均粒子径 (nm) | n=3 5.0 5-10 7.5 5-15 2.5 41 | n=3 20.0 30.0 10.0 48 | C-105 8.8 6.7 14.1 44 | C-105 37.2 18.8 56.4 51 | Y-1 37.2 18.8 40.8 42 | n=3 10.0 C-105 16.6 Y-1 13.6 21.7 23.3 59 | 比較例 |
| 307 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-10/S-15 乾燥平均粒子径 (nm) (付) 色濃含有率 T-分級物 (g/l) | n=3 5.0 5-10 7.5 5-15 2.5 42 PD-2 30 | n=3 20.0 30.0 10.0 48 15 | C-105 8.8 6.7 14.1 44 30 | C-105 37.2 18.8 56.4 51 15 | Y-1 37.2 18.8 40.8 42 15 | n=3 10.0 C-105 16.6 Y-1 13.6 21.7 23.3 59 | 本発明 |
| 308 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-10/S-15 乾燥平均粒子径 (nm) (付) 色濃含有率 T-分級物 (g/l) | n=3 5.0 5-10 7.5 5-15 2.5 42 PD-1 20 PD-3 30 | n=3 20.0 30.0 10.0 48 15 | C-105 8.8 6.7 14.1 44 30 | C-105 37.2 18.8 56.4 51 15 | Y-1 37.2 18.8 40.8 42 15 | n=3 10.0 C-105 16.6 Y-1 13.6 21.7 23.3 59 | 本発明 |
| 309 | 染料 (g/l) 高濃点有線層紙 S-10/S-15 乾燥平均粒子径 (nm) (付) 色濃含有率 T-分級物 (g/l) | n=3 5.0 5-10 7.5 5-15 2.5 45 PD-8 50 | n=3 20.0 30.0 10.0 48 25 | C-105 8.8 6.7 14.1 44 50 | C-105 37.2 18.8 56.4 51 25 | Y-1 37.2 18.8 40.8 42 25 | n=3 10.0 C-105 16.6 Y-1 13.6 21.7 23.3 59 | 本発明 |

【0400】＜画像記録及び評価＞これらのインクセット301~309及び215を、実施例2と同様に、インクジェットプリンターPM670C (EPSON (株)製)のカートリッジに詰め、同機にてインクジェットペーパーフォト光沢紙EX (富士写真フイルム (株)製)に画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0401】印刷性能、乾燥性、細線の滲みについて、実施例2と同じ条件、評価基準での評価を行った。

一画像堅牢性—
画像堅牢性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

(1) 暗熱保存性は、印字直後の画像濃度 C_i を $X-rite 310$ にて測定した後、 $80^\circ\text{C}-15\% \text{RH}$ の条件下において、14日間試料を保存した後、再び画像濃度 C_f を測定し、色残存率 $C_f/C_i \times 100$ を求めた。

(2) 耐オゾン性については、オゾン濃度 0.5 ppm の条件下において、14日間試料を保存し、保存前後での濃度の比率を、上記の暗熱保存性と同様の方法で画像濃度測定を行い、色残存率を求めた。暗熱保存性、耐オゾン性の各測定を行った結果を色残存率の数値に従って、下記の5段階で評価した。即ち、色残存率が $90 \sim 100\%$ の場合をA、 $80 \sim 90\%$ の場合をB、 $60 \sim$

80%の場合をC、40～60%の場合をD、40%以下の場合をEとして評価した。得られた結果を下記表2及び表23に示す。

※
インクセット301～309及び215の評価結果

| インク セット | 印字性能 ① | 印字性能 ② | 乾燥性 | 細線の滲 み① | 細線の滲 み② | 耐水性 | 備考 |
|------------|-----------|-----------|-----|------------|------------|-----|-----|
| 301 | A | B | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 302 | A | B | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 303 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 304 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 305 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 306 | A | B | ○ | ○ | ○ | ○ | 比較例 |
| 307 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 308 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 309 | A | A | ○ | ○ | ○ | ○ | 本発明 |
| 215 | A | A | × | × | × | × | 比較例 |

【0403】

※ ※ 【表23】
インクセット301～309及び215における色残存率

| インク セット | 色残存率 (%) | | | | | | | | 備 考 |
|------------|----------|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | Y | | M | | C | | BK | | |
| | 暗熱 | 白熱 | 暗熱 | 白熱 | 暗熱 | 白熱 | 暗熱 | 白熱 | |
| 301 | D | C | D | D | D | C | D | C | 比較例 |
| 302 | D | C | B | B | B | B | D | C | 比較例 |
| 303 | B | B | A | A | A | A | B | B | 本発明 |
| 304 | B | B | A | A | A | A | B | B | 本発明 |
| 305 | B | B | A | A | A | A | B | B | 本発明 |
| 306 | C | C | B | B | B | B | C | C | 比較例 |
| 307 | A | A | A | A | A | A | A | A | 本発明 |
| 308 | A | A | A | A | A | A | A | A | 本発明 |
| 309 | A | A | A | A | A | A | A | A | 本発明 |
| 215 | C | C | D | D | D | D | C | C | 比較例 |

【0404】前記表22及び23の結果より、本発明のインクジェット記録用インクを用いた場合、優れた印刷性能、乾燥性及び耐水性に優れ、細線を出力する際の性能も滲みがなく優れていることが確認された。また画像堅牢性の点でも、一般式(M-1)、及び(C-1)の染料を使用することにより、さらに顕著な改良効果が得られることが確認された。

【0405】(実施例5)実施例4で作製したインクと同様のものを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて画像をインクジェットペーパーフォト光沢紙EX(富士写真フイルム(株)製)に出力し、実施例4と同様の評価を行ったところ、実施例4と同様の結果が得られた。★

★【0406】

【発明の効果】本発明によると、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、高記録濃度を可能とし、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ画像の耐水性、画像堅牢性に優れるとともに、インクの経時安定性及び吐出安定性にも優れるインクジェット記録用インク、該インクジェット記録用インクの製造方法、及び、該インクジェット記録用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考)

2C056 EA05 EA13 FC01 FC06
2H086 BA54 BA56 BA59 BA60
4J039 BC05 BC06 BC12 BC20 BC29
BC32 BC33 BC35 BC36 BC37
BC40 BC44 BC50 BC51 BC52
BC54 BC55 BC56 BC59 BC63
BC65 BC66 BE07 BE12 BE29
CA07 EA24 EA38 EA44 GA24